

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Dario Mlinarić

Zagreb, 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Tatjana Haramina, dipl. ing.

Student:

Dario Mlinarić

Zagreb, 2017.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se mentorici izv. prof. dr. sc. Tatjani Haramini na uloženom trudu, pomoći i usmjeravanju tijekom izrade ovoga rada. Također bih se želio zahvaliti Božidaru Bušetinčanu na tehničkoj pomoći za vrijeme provedbe eksperimentalnog dijela rada, te prof. dr. sc. Janošu Kodvanju i dr.sc. Martinu Surjaku na pomoći kod statičkog rasteznog ispitivanja.

Neizmjereno hvala mojoj obitelji i prijateljima koji su bili velika podrška kroz cijelo vrijeme studija.

Dario Mlinarić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: Dario Mlinarić

Mat. br.: 0035194792

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Toplinski inducirano samoobnavljanje polimera za izradu padajućih meta**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Thermally induced self-healing of polymers for reactive targets**

Opis zadatka:

U radu je potrebno:

Samoobnavljajući materijali skupina su pametnih materijala koji imaju sposobnost zacjeljenja nakon mehaničkih oštećenja. Postoje različiti mehanizmi samoobnavljanja. U radu je potrebno istražiti polimere koji imaju sposobnost samoobnavljanja pod utjecajem topline, s posebnim naglaskom na ionomer trgovačkog naziva Surlyn 8940. Surlyn 8940 je kopolimer etilena i metakrilne kiseline (E/MAA) gdje su MAA skupine djelomično neutralizirane natrijevim ionima. Uslijed djelovanja topline ovaj materijal zacjeljuje nakon prostrjeljivanja vatrenim oružjem.

Osim teorijske analize toplinski induciranog samoobnavljanja potrebno je od granulata Surlyna izraditi ploče te ih višekratno prostrjeljivati s dvije vrste streljiva, pušcanog (kalibra NATO 5,56x45 mm) i pištoljskog (kalibra 9x19 mm) s ciljem procjene trajnosti. Nakon prostrjeljivanja napraviti analizu mehaničkih svojstava ploča i ekonomske isplativosti korištenja padajućih meta od ovog materijala u usporedbi s klasičnim metalima za obuku kadeta.

Zadatak zadan:

30. studenog 2016.

Zadatak zadao:

T. Haramina

Izv. prof. dr. sc. Tatjana Haramina

Rok predaje rada:

1. rok: 24. veljače 2017.

2. rok (izvanredni): 28. lipnja 2017.

3. rok: 22. rujna 2017.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 27.2. - 03.03. 2017.

2. rok (izvanredni): 30. 06. 2017.

3. rok: 25.9. - 29. 09. 2017.

v.d. predsjednik Povjerenstva:

Branko Bauer

Izv. prof. dr. sc. Branko Bauer

SADRŽAJ

POPIS SLIKA.....	7
POPIS TABLICA.....	9
POPIS OZNAKA.....	10
SAŽETAK.....	11
1. UVOD.....	12
2. TEORIJSKA OSNOVA.....	13
2.1 Plastomeri, elastomeri, duromeri.....	14
2.2 Kopolimeri.....	14
2.3 Ionomeri [1].....	15
2.4 Toplinski samoobnovljivi polimeri.....	18
2.4.1 Kopolimeri etilena i metakrilne kiseline.....	18
2.4.2 Toplinski obnovljivi umreženi polimeri.....	22
2.4.3 Primjena toplinski samoobnovljivih polimera.....	23
2.4.4 Vrste oštećenja.....	23
2.5 Balistika i opaljenje oružja.....	25
2.6 Balistika na cilju.....	27
2.7 Mehanizam balističkog oštećenja toplinski samoobnovljivih polimera.....	28
3. MATERIJALI I EKSPERIMENT.....	29
3.1 EMAA ionomer (Surlyn 8940).....	29
3.2 ABS.....	30
3.3 Izrada ploča Surlyn-a.....	31
3.4 Statički rastezni pokus.....	36
3.5 Tvrdća.....	41
3.6 Balistički testovi.....	41
4. REZULTATI.....	46
5. EKONOMSKA ANALIZA.....	51
6. ZAKLJUČAK.....	56

LITERATURA.....	57
PRILOZI.....	58

POPIS SLIKA

Slika 2.2 Shema kopolimera	15
Slika 2.3 Struktura ionomera	16
Slika 2.4 Shematski prikaz ionskog klastera u ovisnosti o udjelu iona	17
Slika 2.5 Prikaz promjene mikrostrukture za vrijeme procesa zagrijavanje/hlađenje	17
Slika 2.4.1 Shematski prikaz EMAA kopolimera.....	19
Slika 2.4.2 Shematski prikaz pokusa	20
Slika 2.4.3 Utjecaj okolišne temperature na ponašanje ispitnog uzorka pri propucavanju .	20
Slika 2.4.4 Izgled krhkog loma EMAA-925 na -30 °C.....	21
Slika 2.4.2 Primjer toplinski obnovljivog umreženog polimera	22
Slika 2.4.2.1 Zacjeljivanje kod postupka rezanja ručnom pilom	24
Slika 2.4.2.2 Izgled zatvorenog područja dobivena SEM-om nakon propucavanja kalibrom 4,5 mm	24
Slika 2.5 Shema cijevi klasičnog naoružanja.....	26
Slika 2.6.1 Djelovanje različitih kalibara na meko tkivo.....	28
Slika 2.7.1 Mehanizam samoobnavljanja uslijed balističkog oštećenja	28
Slika 3.1.1 Dobivanje EMAA	29
Slika 3.3.1 Izgled pakiranja granulata Surlyna 8940	31
Slika 3.3.3 Izgled granulata Surlyna 8940	32
Slika 3.3.4 Zatvoreni kalup	33
Slika 3.3.5 Pripremanje kalupa za vakuumiranje.....	34
Slika 3.3.6 Uređaj za vakuumiranje	34
Slika 3.3.7 Postavljanje kalupa u peć.....	35
Slika 3.3.8 Izgled gotove ploče EMAA	35
Slika 3.4.2 Uzorak R (propucana ABS meta)	39
Slika 3.4.3 Uzorak A (npropucana ABS meta)	40
Slika 3.4.4 Uzorak S (puškom prostrijeljen EMAA-0,3Na)	40
Slika 3.5.1 Mjerenje tvrdoće	41

Slika 3.5.2 Ploča 1 prostrijeljena je s 20 hitaca pištoljem, zrn timer 9x19 mm.....	42
Slika 3.5.3 Ploča 2 prostrijeljena je s 40 hitaca pištoljem, zrn timer 9x19 mm.....	43
Slika 3.5.4 Ploča 3 prostrijeljena je s 80 hitaca pištoljem, zrn timer 9x19 mm.....	43
Slika 3.5.5 Ploča 4 prostrijeljena je s 20 hitaca iz puške, zrn timer 5,56x45 mm.....	44
Slika 3.5.6 Ploča 5 prostrijeljena je s 40 hitaca iz puške, zrn timer 5,56x45 mm.....	44
Slika 3.5.7 Ploča 4 prostrijeljena je s 80 hitaca iz puške, zrn timer 5,56x45 mm.....	45
Slika 4.1 Dijagram naprezanje-istezanje za epruvete uzorka A (nepropucana ABS meta)....	46
Slika 4.2 Dijagram naprezanje-istezanje za epruvete uzorka R (ABS prostrijeljen s 9 mm mm).....	47
Slika 4.3 Dijagram naprezanje-istezanje za epruvete uzorka S (Surlyn 8940, prostrijeljen s 5,56 mm).....	48
Slika 5.1 Meta br.1 kružna.....	51
Slika 5.2 Meta br. 3 glava.....	51
Slika 5.3 Meta br.5 grudna.....	52
Slika 5.4 Meta br.4 zaklonjena.....	52
Slika 5.5 Meta br.7 pojasna.....	53

POPIS TABLICA

Tablica 2.4 Tlakovi popuštanja za različite toplinski samoobnovljive polimere	19
Tablica 3.1.1 Mehanička svojstva EMAA-0,3Na	30
Tablica 3.1.2 Fizička i toplinska svojstva Surlyna 8940.....	30
Tablica 3.4.1 Dimenzije epruveta uzorka A (ABS, konvencionalna meta)	38
Tablica 3.4.2 Dimenzije epruveta uzorka R (ABS, prostrijeljena konvencionalna meta) ...	38
Tablica 3.4.3 Dimenzije epruveta uzorka S (EMAA-0,3Na).....	39
Tablica 4.1 Vrijednosti modula elastičnosti i rastezne čvrstoće prije i nakon propucavanja ABS-a kalibrom 9 mm	48
Tablica 4.2 Vrijednosti modula elastičnosti i rastezne čvrstoće prije i nakon propucavanja Surlyn-a (EMAA-0,3Na) kalibrom 5,56 i 9 mm	49
Tablica 4.3 Vrijednosti tvrdoće ABS-a	49
Tablica 4.4 Tvrdoća Surlyn-a 8940	50

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
T_g	°C	temperatura staklišta
T_m	°C	talište
P	Mpa	tlak
h	mm	debljina
b	mm	širina
σ	N/mm ²	naprezanje
ε	-	istezanje
F	N	sila
E	GPa	modul elastičnosti
S_0	mm ²	početna površina
L_0	mm	početna duljina
R_m	N/mm ²	rastezna čvrstoća
H	N/mm ²	tvrdoća
D	mm	promjer kuglice
ρ	g/cm ³	gustoća
V	cm ³	volumen

SAŽETAK

U ovom radu su istraženi toplinski samoobnovljivi polimeri. Ispitana su balistička i mehanička svojstva toplinski samoobnovljivog kopolimera etilena i metakrilne kiseline (EMAA) te napravljena pojednostavljena ekonomska analiza isplativosti Surlyna za izradu padajućih meta u odnosu na ABS, materijal koji se trenutno koristi za izradu meta za gađanje iz pješačkog naoružanja u Oružanim snagama Republike Hrvatske. Mehanička svojstva ABS-a nakon prostrjeljivanja drastično padaju, dok svojstva EMAA zahvaljujući zacjeljivanju tek neznatno degradiraju. Uslijed niže gustoće, mete od EMAA su lakše, ali je cijena po kilogramu granulata viša od cijene ABS-a zbog čega su mete skuplje. Ipak zbog produženog vijeka trajanja uslijed samoobnavljanja ovaj materijal dobar je izbor za izradu padajućih meta.

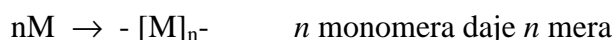
Ključne riječi: toplinski samoobnovljivi polimeri, ionomeri, Surlyn 8940, balističko propucavanje, ABS

1. UVOD

Toplinski samoobnovljivi polimeri spadaju u grupu pametnih materijala koji se autonomno samoobnavljaju nakon pretrpljenog mehaničkog oštećenja. Samoobnavljanje je inducirano dovođenjem topline. U tu grupu spadaju kopolimeri, odnosno ionomeri skupine EMAA (etilen-metakrilna kiselina) te toplinski reverzibilni umreženi polimeri. Za razumijevanje ponašanja toplinski samoobnovljivih polimera potrebno je poznavati strukturu i ponašanje ionomera. Ionomeri skupine EMAA pokazuju sposobnost samoobnavljanja uslijed balističkog propucavanja raznim kalibrima, što je posljedica dovođenja topline s već zagrijanog zrna na materijal tokom samog prolaska zrna kroz materijal. Upravo je to predstavljeno u eksperimentalnom dijelu rada kod kojeg je ispitana sposobnost samoobnavljanja ionomera skupine EMAA pod trgovačkim nazivom Surlyn 8940 uslijed balističkog propucavanja puščanim kalibrom 5,56x45 mm NATO i pištoljskim kalibrom 9x19mm. Glavna ideja je predstavljanje mogućnosti buduće zamjene trenutačno korištenog ABS materijala za izradu meta za gađanje pješačkim naoružanjem, koje se koriste u Oružanim snagama RH, nekim od toplinski samoobnovljivih polimera, s glavnim naglaskom na Surlyn 8940 koji je u ovom radu i ispitan. Predstavljena je usporedba mehaničkih svojstva Surlyna 8940 i ABS-a. Za detaljnu procjenu i isplativost korištenja Surlyna 8940 ili nekog drugog toplinski obnovljivog polimera potrebno je uzeti u obzir puno više faktora i ispitivanja provesti u identičnim uvjetima propucavanja i proizvodnje, stoga ovaj rad predstavlja i uvod u detaljnija istraživanja ponašanja Surlyna 8940 kao novog materijala za izradu meta za gađanje.

2. TEORIJSKA OSNOVA

Polimeri su tvari građene od makromolekula. Ove molekule velike molekulske mase nastaju spajanjem karakterističnih gradbenih jedinica, mera. Kemijska reakcija kojom od niskomolekulske nezasićene tvari, monomera, nastaju makromolekule polimera naziva se polimerizacija.



Sustav polimernih molekula koji nastaje polimerizacijom naziva se i polimerizat.

U početku reakcije mogu nastati dimeri, trimeri, tetrameri, oligomeri (do 10 mera). To su plinovite, kapljevite ili krhke čvrste tvari koje nisu tehnički uporabljive. Tehnički uporabljivi polimeri su građeni od makromolekula s velikim brojem mera (od nekoliko desetaka do nekoliko tisuća), a relativna molekulska masa iznosi i do nekoliko milijuna.

Polimerizati tj. čisti polimeri se zbog loših svojstava rijetko mogu primijeniti u tehničke svrhe, posebice kada se radi o izrazitom mehaničkom naprezanju. Zbog toga se čistom polimeru dodaju dodaci i tada govorimo o polimernom materijalu. Kao modifikatori mehaničkih svojstava koriste se razna omekšavala, punila dodaci za povišenje žilavosti te ojačala zbog povišenja čvrstoće i modula elastičnosti. Dodaci za poboljšanje preradljivosti mogu biti maziva, odvajala, toplinski stabilizatori i punila koja smanjuju cijenu materijala te modificiraju preradbena i toplinska svojstva. Radi produljenja postojanosti koriste se svjetlosni stabilizatori čija je svrha smanjiti utjecaj UV-zraka i usporiti starenje.

Usprkos velikoj raznolikosti svojstava polimera, koja proizlazi iz kemijskog sastava, veliki broj fizikalnih svojstava ima jedinstvene karakteristike. One proizlaze iz činjenice da su ove tvari sačinjene od dugačkih molekula koje ne mogu presjeći jedna drugu, te zbog toga dolazi do zaplitanja lanaca [2]. Kemijski istovrsni polimeri mogu se razlikovati u vrsti i broju grana, stupnju umreženosti, stupnju polimerizacije, distribuciji molekulske mase i dr. Isprepletenost molekula, duljina, razgranatost, umreženost i ostale strukturne značajke odrazit će se na stupanj uređenosti. Ovisno o tehničkim zahtjevima svojstva polimera moguće je krojiti, variranjem ovih značajki. Prema stupnju uređenosti polimeri u čvrstom stanju mogu biti pretežno amorfni ili pretežno kristalni, odnosno kristalasti.

2.1 PLASTOMERI, ELASTOMERI, DUROMERI

Promatrajući ponašanje pri zagrijavanju, polimeri se mogu svrstati u tri skupine: plastomeri, elastomeri i duromeri.

PLASTOMERI se sastoje od linearnih ili razgranatih makromolekula između kojih su prisutne samo slabe fizikalne (sekundarne) veze. Njihova je karakteristika da pri zagrijavanju omekšavaju, a kako se temperatura povećava sekundarne veze slabe te raste i nepravilno gibanje atoma oko njihovih ravnotežnih položaja što u konačnici dovodi do prekida veze među atomima. Padom temperature sekundarne veze se ponovno uspostavljaju te se materijal vraća u prvobitno stanje. U čvrstom stanju plastomeri mogu biti amorfni ili kristalasti. Umjerenim porastom temperature plastomeri prelaze u rastaljeno stanje u kojem su lako preradljivi.

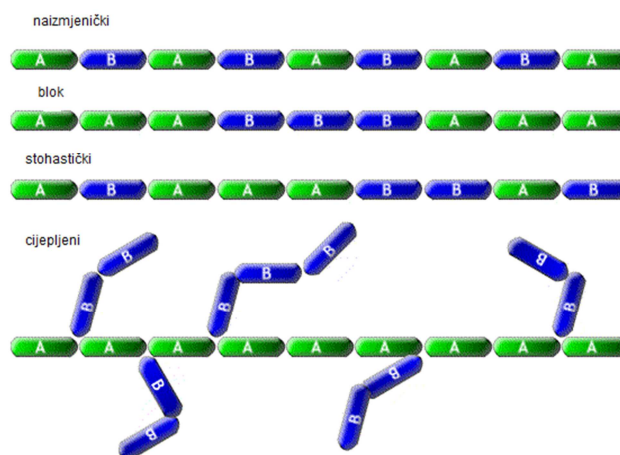
Kod ELASTOMERA struktura je djelomično umrežena, a stupanj umreženosti varira. Posjeduju mogućnost podnošenja velikih rastezanja, a nakon rasterećenja se vraćaju u prvobitni oblik. Podnošenje velikog rastezanja je izravno povezano prisutnošću sekundarnih veza među lancima koje omogućuju segmentima lanaca da se pomiču uslijed djelovanja vanjske sile.

DUROMERI imaju gusto umreženu strukturu, a stupanj umreženosti je 10 do 100 puta veći nego kod elastomera. U pravilu zagrijavanjem ne mogu jako omekšati, ali u određenim fazama dobivanja i prerade ipak mogu. Tijekom zagrijavanja neumreženog duromera dolazi do ubrzavanja njegovog umrežavanja tako da nakon nekog vremena usprkos povišenoj temperaturi, duromer više nije mekan. Ovaj se proces zove očvršćivanje. Daljnje povišenje temperature vodi do razlaganja duromera. Zbog svojih fizikalno-kemijskih karakteristika duromeri su znatno otporniji na toplinu i mehanički izdržljiviji, no s druge strane prerada im je sporija i zahtjevnija nego kod plastomera.

2.2 KOPOLIMERI

Kopolimer je polimer kod kojeg je makromolekula nastala povezivanjem dvaju ili više različitih monomera. Primjer komercijalnog kopolimera je akronitril-butadien-stiren (ABS). Kako se kopolimeri sastoje od dvije ili više različitih konstituenata (ponavljajućih jedinica) možemo ih podijeliti na:

- stohastičke kopolimere (bez reda)
- naizmjenične kopolimere
- blok kopolimere
- cijepljene kopolimere



Slika 2.2 Shema kopolimera [3]

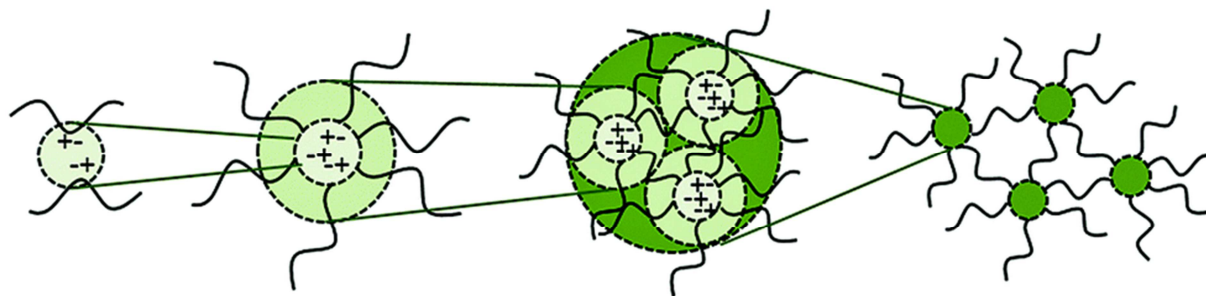
2.3 IONOMERI [1]

Iako ionomeri postoje još od 1960. godine, istraživanja njihovih svojstava još traju. Od početka se njihova definicija izmjenjivala. U početku, ionomer se opisivao kao ionska skupina polimera na bazi olefina. Vremenom je definicija izmijenjena, definirajući ih kao skupinu kopolimera koji sadrže ionske skupine i to do maksimalno 15 mol% na polimernom lancu. Ukratko, ionomer je polimer koji se sastoji od ponavljajućih neutralnih i ioniziranih jedinica u polimernom lancu.

Ionomeri se uobičajeno proizvode neutralizacijom kopolimera. Ovim postupkom se dobiva ionomer željenih ionskih skupina duž lanca. Položaj ionskih skupina može varirati pa tako one mogu biti nasumično raspoređene duž lanca, ili samo na krajevima lanca. U ovisnosti o tome koje skupine se neutraliziraju javit će se različite strukture. Zbog privlačnih sila koje se javljaju kao posljedica postojanja ionskih skupina, ionomeri posjeduju jedinstvena svojstva. Ionski parovi su grupirani u područja koja se nazivaju multipletima. Multipleti su definirani kao područja koja se sastoje od nekoliko ionskih parova, čiji je broj ograničen prostornim utjecajem susjednog polimernog lanca i veličinom ionskog para. Ovi parovi fizikalno povezuju njihove pridružene lance tako da tvore multiplet. Time se smanjuje pokretljivost

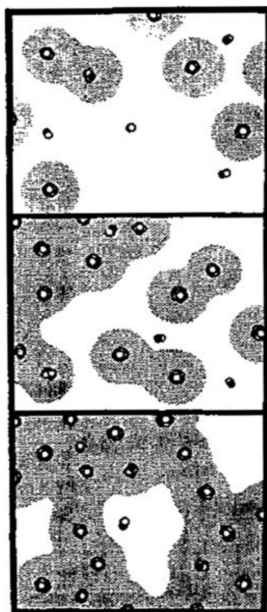
pridruženih lanaca u blizini, odnosno nastaje područje ograničene pokretljivosti. Na slici 2.3 je prikazan opisani koncept, gdje je multiplet područje unutar isprekidane unutarnje kružnice i sadrži ionske parove. Dio koji okružuje multiplet, a nalazi se između vanjske i unutarnje kružnice, je područje ograničene pokretljivosti i sastoji se od polimernih lanaca koji se protežu izvan vanjske kružnice. Izvan toga polimerni lanci posjeduju normalnu pokretljivost.

(**Napomena:** struktura ionomera koja je opisana ne opisuje strukturu samoobnovljivog ionomera)



Slika 2.3 Struktura ionomera [1]

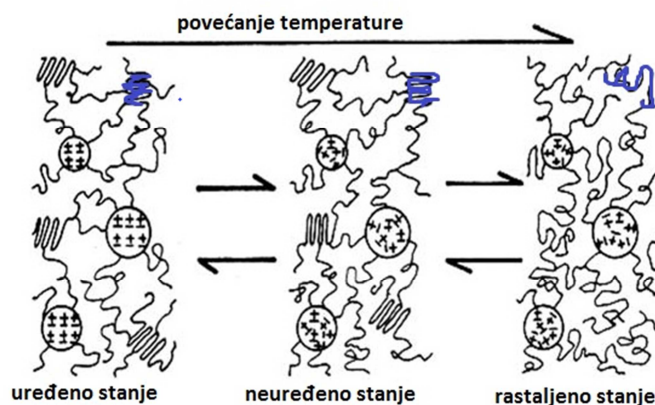
Idući korak u hijerarhiji ionomera je ionski klaster. Povećanje udjela ionskih skupina stvara brojne multiplete u strukturi ionomera. Kako udio iona raste, povećava se gustoća multipleta te se susjedna područja ograničene pokretljivosti počinju preklapati stvarajući novo područje koje se naziva ionski klaster i predstavlja drugu fazu, pokazujući čak i svoju vlastitu temperaturu staklišta T_g .



Slika 2.4 Shematski prikaz ionskog klastera u ovisnosti o udjelu iona [1]

Udio ionskog sadržaja utječe na izgled mikrostrukture, a samim time i svojstva ionomera. Tako na primjer Na-SPS pokazuje povećanje rastezne čvrstoće za približno 60 % i tvrdoće za 100 % povećanjem ionskog sadržaja sa 0 na 7,5 mol%.

Osim na rasteznu čvrstoću i tvrdoću, udio ionskog sadržaja također utječe na ponašanje pri zagrijavanju. Zagrijavanjem kristalna područja prelaze u amorfna (označeno plavom bojom), a također dolazi i do izmještanja iona (nesređeno stanje). Procesom hlađenja ponovno se uspostavljaju kristalna područja, ioni se vraćaju u prvobitni položaj relaksacijom, ali tek nakon nekog vremena. Za EMAA polimer to vrijeme iznosi približno 38 dana.



Slika 2.5 Prikaz promjene mikrostrukture za vrijeme procesa zagrijavanja/hlađenja [1]

2.4 TOPLINSKI SAMOObNOVLJIVI POLIMERI [1]

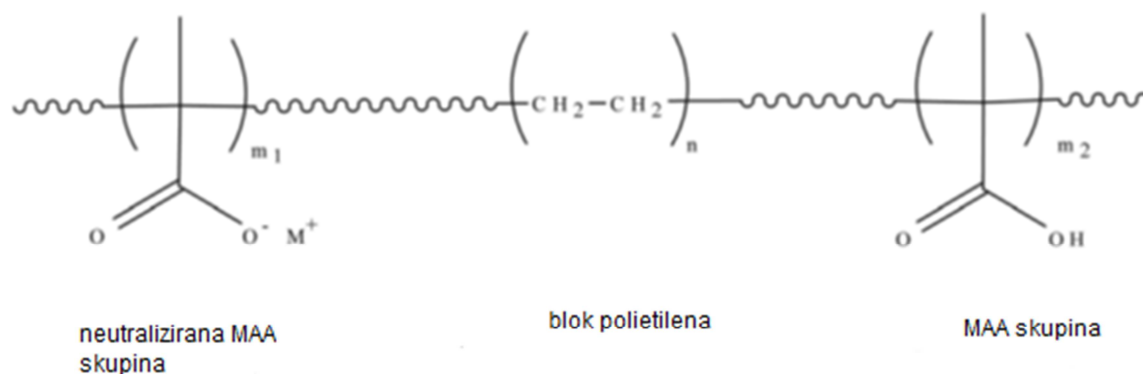
U situaciji u kojoj bi se s udaljenosti od jednog metra ispalio hitac u prozorsko staklo, bilo bi za očekivati da će zrno uzrokovati pucanje stakla i rasipanje krhotina po podu. Međutim, ako je prozor načinjen od samoobnavljajućeg polimera, pri nailasku na prozor zrno će proći kroz njega bez da se materijal rasprši u krhotinama, pritom ostavljajući samo naznaku mjesta kuda je zrno prošlo. Pri balističkom proboju ovog materijala dolazi do trenutnog zatvaranja oštećenja, u toj mjeri da ne postoji mogućnost propuštanja kapljevine čak ni pri povišenom pritisku. Istraživanja samoobnovljivih materijala su se uglavnom bazirala na stvaranju sustava koji će zacijeliti kemijskim putem, npr. putem sredstva koje se nanosi nakon mehaničkog oštećenja, što dovodi do zatvaranja pukotina.

Polimeri sa mogućnošću samoobnavljanja induciranog toplinom mogu biti toplinski samoobnovljivi ionomeri i toplinski samoobnovljivi umreženi polimeri koji će biti opisani u nastavku.

2.4.1 KOPOLIMERI ETILENA I METAKRILNE KISELINE

Prilikom balističkog propucavanja razvija se toplina. Samoobnavljanje polimera nakon balističkog propucavanja 2001. godine istraživao je Fall na primjeru kopolimera etilena i metakrilne kiseline (EMAA) [4]. Trgovački nazivi za istraživane kopolimere su Nurcel 925, ionomeri Surlyn 8940 i 8920 te ionomer React-A-Seal na bazi Surlyna 8940. EMAA je amorfni kopolimer. Zahvaljujući neuređenoj strukturi, ovi kopolimeri imaju visoku prozirnost. Otporni su na abrazijsko trošenje i kemikalije, a imaju visoku žilavost.

Kod nekoliko kopolimera na bazi etilena i metakrilne kiseline iz skupine plastomera uočena je mogućnost samoobnavljanja. Nurcel 925, odnosno EMAA-925 i Nurcel 960, odnosno EMAA-960 (DuPont) neionski su kopolimeri sa svojstvom samoobnovljivosti. Neutralizacijom metakrilne kiseline dobiven je Surlyn, tip 8940 ima 30 % natrijevim ionima neutraliziranih MAA skupina(EMAA-0,3Na) i Surlyn 8920 60 % neutraliziranih MAA skupina(EMAA-0,6Na).



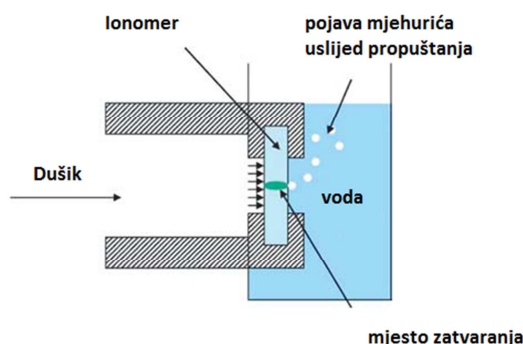
Slika 2.4.1 Shematski prikaz EMAA kopolimera [5]

Prema ionskoj teoriji, do samoobnavljanja dolazi ukoliko je dovoljno energije preneseno na polimer za vrijeme prolaska kroz materijal, zagrijavajući ga na dovoljno visoku temperaturu što dovodi do razmjешtanja faza. Po izlasku zrna i lokalnog hlađenja ionske skupine se ponovno razmjешtaju u početno stanje što dovodi do samoobnavljanja. Teorija je provjerena na djelomično neutraliziranim ionomerima EMAA-0,3Na, EMAA-0,6Na te na neionskom EMAA-925 i EMAA-960. Prilikom propucavanja kalibrom 9 mm uočeno je da kod svih uzoraka dolazi do zatvaranja oštećenja. Spremnici od ovih materijala napunjeni vodom testirani su istim i manjim kalibrom pri čemu nije došlo do propuštanja vode. Ispitivanja pod tlakom dušika također nije pokazalo da su ionomeri s ionskim skupinama u prednosti nad neionskim. Rezultati ispitivanja su dani u tablici 2.4.

Tablica 2.4 Tlakovi propuštanja za različite toplinski samoobnovljive ionomere [1]

EMAA-0,6Na		EMAA-0,3Na		EMAA-925		EMAA-960	
Debljina (mm)	Tlak (MPa)	Debljina (mm)	Tlak (MPa)	Debljina (mm)	Tlak (MPa)	Debljina (mm)	Tlak (MPa)
0,91	<0,276	0,85	1,448	0,86	2,413	0,87	<0,276
0,93	0	0,86	1,482	0,86	2,482	0,88	1,488
0,97	<0,276	0,90	>3,034	0,92	2,413	0,88	1,999
0,99	1,790	0,94	>2,758	0,93	2,344	0,92	0
1,00	2,344	0,99	>3,103	0,94	2,620	0,92	1,931
1,04	2,275	0,99	2,689	0,97	2,482	0,93	2,413

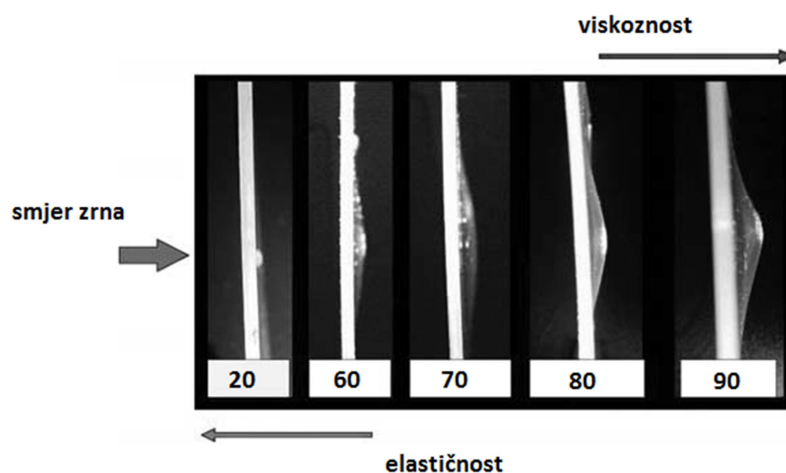
Ovime je pokazano da ionska interakcija nije glavni razlog samoobnavljanja EMAA polimera. Povišen udio ionskih skupina čak može poremetiti samoobnavljanje zbog ograničavanja pokretljivosti polimernih lanaca. No zadovoljavajuće ponašanje EMAA0,3Na pokazuje pozitivan utjecaj prisutnosti ionskih skupina. Predloženi model predviđa ravnotežu između mehanizma elastičnog povrata i gubitka interdifuzije zbog prisutnosti ionske interakcije.



Slika 2.4.1 Shematski prikaz pokusa [1]

Iako prisutnost ionskih skupina nije uvjet samoobnavljanja pri sobnoj temperaturi, ona bi mogla biti od značaja pri temperaturama ispod i iznad sobne.

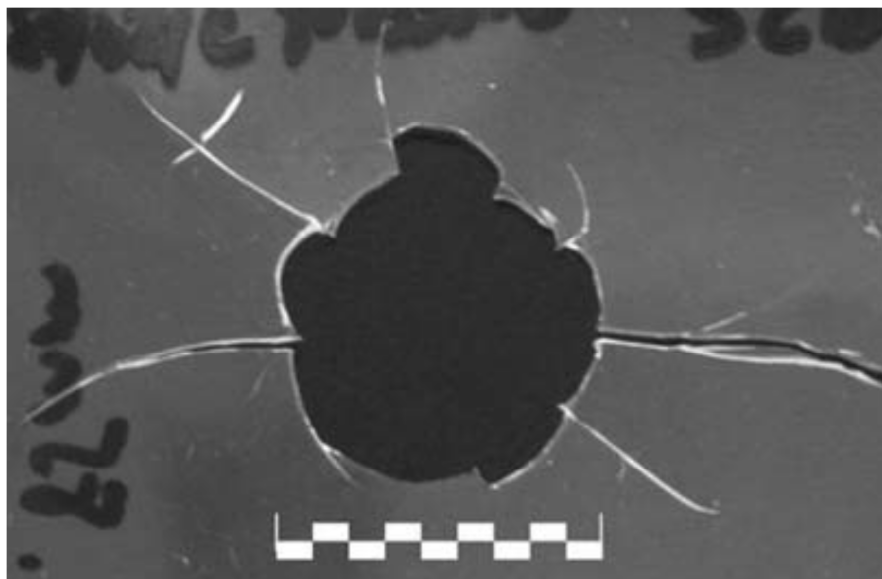
U ispitivanju provedenom na EMAA-0,3Na pri povišenoj temperaturi od 60 °C, površinska čvrstoća se povisila, ali zbog smanjenja elastičnog odziva ne dolazi do zacijeljivanja. S daljnjim porastom temperature ova pojava je još izraženija.



Slika 2.4.2 Utjecaj okolišne temperature na ponašanje ispitnog tijela pri propucavanju [1]

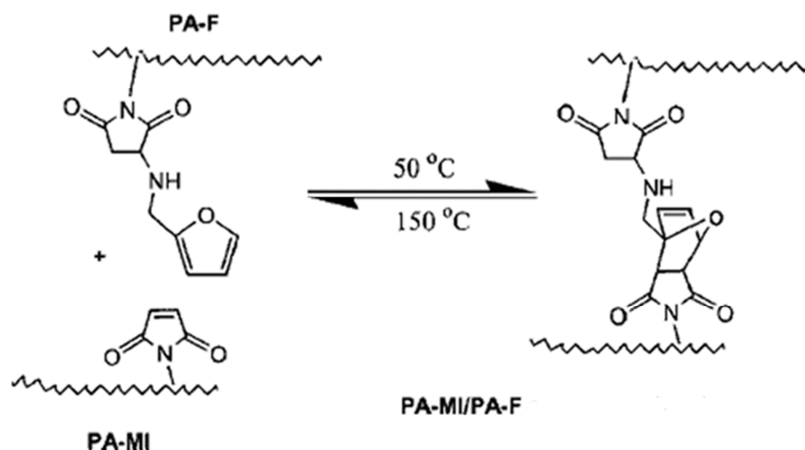
Pri sobnoj temperaturi područje oko točke probijanja pruža dovoljnu krutost za pohranjivanje i povrat elastične energije. Pri višim temperaturama okolno područje zapravo apsorbira i disperzira energiju sprječavajući sposobnost samoobnavljanja. Premda je lokalno zagrijavanje ključno za samoobnavljanje pri povišenim temperaturama polimer se ponaša kao polietilen niske gustoće (LDPE) pri sobnoj temperaturi, tj. ostaje vidljivo mehaničko oštećenje.

Pri temperaturama ispod sobne, lokalna temperatura na mjestu probijanja ostaje ispod tališta što dovodi do krhkog loma. Usprkos tome, ispitivanja pri $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ su ipak pokazala sposobnost samoobnavljanja. Jedino je kod neionskog EMAA-925 pri najnižoj temperaturi ispitivanja od $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ došlo do krhkog loma s odvajanjem prevelike čestice. Umjesto elastičnog odziva, ograničena pokretljivost lanaca oko mjesta probijanja dovela je do katastrofalnog oštećenja.



Slika 2.4.3 Izgled krhkog loma EMAA-925 pri -30°C [1]

2.4.2 TOPLINSKI OBNOVLJIVI UMREŽENI POLIMER



Slika 2.4.2.1 Primjer toplinski obnovljivog umreženog polimera [5]

Ovaj koncept se temelji na samoobnavljanju materijala putem toplinski obnovljivih kovalentnih veza. Mehanička svojstva ovih polimera se mogu usporediti s mehaničkim svojstvima epoksidne smole i ostalih duromernih smola koje se koriste u proizvodnji kompozita. [4]] Primjer toplinski obnovljivog umreženog polimera je poliamid visoke žilavosti dobiven međusobnim umrežavanjem aromatskih poliamida, jedan funkcionaliziran maleimidom PA-MI, a drugi furanom, PA-F (slika 2.4.2).

Ova tehnika samoobnavljanja isključuje potrebu za korištenjem sredstava za zacjeljivanje i posebnog tretiranja oštećene površine, već je potrebno samo dovesti toplinu. . Prva generacija umreženih polimera je sintetizirana cikloadicijom furana i maleimida. Toplinsko obnavljanje kovalentnih veza prekinutih kod oštećenja se ostvaruje povratnom Diesel Adler reakcijom. Ovaj postupak je ponovljiv više puta, no dolazi do pada mehaničkih svojstava tog materijala. Učinkovitost obnavljanja materijala nakon ciklusa zagrijavanja i hlađenja na temperaturu 115°C u trajanju od 30 minuta te hlađenja i držanja pri temperaturi od 40 °C iznosi 80%. Nakon ponavljanja ovog postupka ona iznosi 78%. [4]

2.4.3 PRIMJENA TOPLINSKI SAMOOBNOVLJIVIH POLIMERA

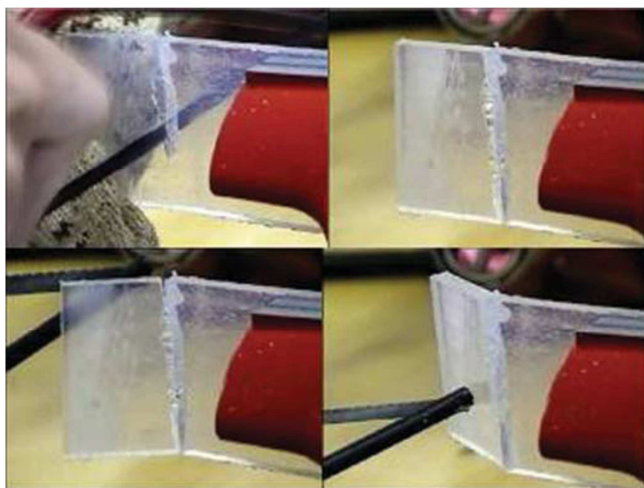
EMAA0,3Na je materijal koji se može koristiti za izradu samoobnovljivih meta za gađanje iz pješačkog naoružanja. Korištenjem takvih meta može se postići jako velik broj pogodaka produljujući vijek trajanja u odnosu na one izrađene od papira, drva ili kartona.

Osim korištenja za mete kod gađanja, ovaj materijal se može iskoristiti i u druge svrhe kao što su pregrade u svemirskim brodovima i strukture izložene naletu krhotina za vrijeme leta. Također moguće ga je iskoristiti za proizvodnju gorivnih spremnika ratnih brodova i zrakoplova povećavajući tako šanse za preživljavanje.

2.4.4 VRSTE OŠTEĆENJA

Proces samoobnavljanja se ne mora javiti samo u slučaju probojnog oštećenja. Iako jednostavno rezanje škarama ne može pokrenuti proces samoobnavljanja, postupci pri kojima se razvija više topline mogu. Kao primjer takvog može biti rezanje tankom ručnom pilom. Toplina generirana trenjem koje se stvara kod ovog postupka dovodi do zatvaranja oštećenja, no ne u potpunosti. Zabijanje čavla ili bušenje bušilicom je proces koji je sličan balističkom djelovanju metka, po svome obliku i brzini probijanja. No, nakon vađenja čavla ne dolazi do samoobnavljanja materijala. Dovoljno dugo držanje čavla u materijalu uzrokuje relaksaciju polimera i ostavlja plastičnu deformaciju. Balističkim propucavanjem dolazi do dovoljnog prijelaza topline sa zrna prethodno zagrijanog prolaskom kroz cijev da omogućava potpuno zatvaranje materijala (ploča debljine približno 6 mm) i to takvom brzinom da sam proces zatvaranja nije vidljiv golim okom. Snimanje brzinom 4000 sličica po sekundi nije uspjelo zabilježiti trenutak zatvaranja. [1]

Također moguće je zatvaranje materijala nakon opetovanog gađanja u istu točku.



Slika 2.4.4.1 Zacjeljivanje kod postupka rezanja ručnom pilom [1]



Slika 2.4.4.2 Izgled zatvorenog područja dobivena SEM-om nakon propucavanja
kalibrom 4.5 mm [1]

2.5 BALISTIKA I OPALJENJE ORUŽJA

Balistika (iz starogrčkog *βάλλειν*, *bállein*: bacati) je grana fizike, koja izučava gibanje bačenih tijela, napose o brzini, stazi (putanji) i dometu projektila ispaljenih iz vatrenog oružja. U posljednje vrijeme bavi se i projektiranjem projektila kako bi se postigao željeni učinak. „Ocem“ balistike slovi talijan Niccolò Fontana Tartaglia. Otkrio je mogućnost razgradnje pojedinih komponenti u kretanju bačenih tijela, a time mogućnost za izračunavanje njihovog kretanja.

Balistika se dijeli na:

- unutarnju balistiku koja proučava izgaranje baruta u cijevi, nastali tlak, konstrukciju cijevi koje trebaju izdržati tlak, brzinu zrna i slično
- vanjska balistika koja proučava gibanje projektila nakon izlaska iz cijevi, koristeći se Newtonovim zakonima gibanja
- balistiku na cilju ili terminalnu balistiku koja proučava učinak djelovanja projektila na cilju (meti)

Ovisno o načinu proučavanja pojava i procesa, balistika se dijeli na:

- teorijsku (koja matematički modelira procese i pojave)
- pokusnu (koja proučava metode i bilježi pojave pri opaljenju i kretanju projektila)

Unutarnja balistika je jedna od osnovnih tehničkih disciplina naoružanja koja proučava zakonitost pojava i procesa koji nastaju pri opaljenju i sagorijevanju barutnog punjenja u komori i cijevi oružja. Opaljenje oružja je složeni termodinamički proces skoro trenutnog pretvaranja kemijske energije baruta u toplinsku, a zatim kinetičku energiju koju barutni plinovi prenose projektilu.

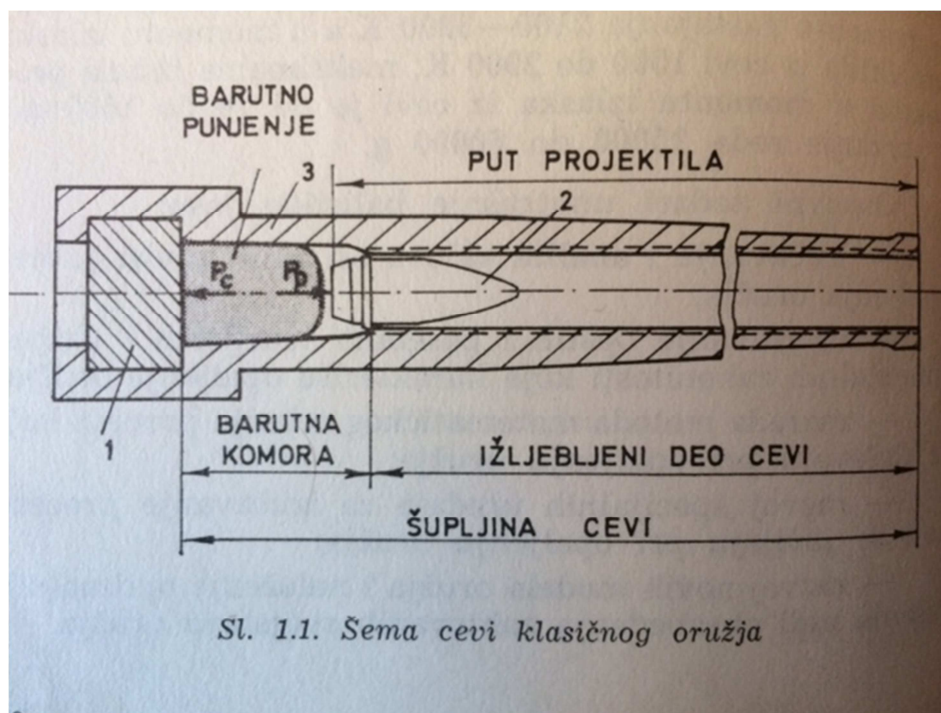
Vanjska balistika proučava kretanje projektila od napuštanja cijevi oružja do krajnje tokče leta, odnosno do udarca u cilj. Ona se oslanja na aerodinamiku, koja joj omogućava definiranje sila koje djeluju na projektil u toku kretanja kroz zrak. Razlikuje se balistika navođenih i nenavođenih projektila. Na kretanje projektila utječe velik broj faktora, od kojih su neki određeni konstrukcijom projektila, drugi definiraju sredinu kroz koju se projektil kreće a treći početne uvjete kretanja.

Opaljenje traje nekoliko tisućitih dijelova sekundi, maksimalni tlak dostiže vrijednost 100-6000 bara, temperatura plinova u trenutku nastajanja iznosi 2100-3800 K, a u trenutku izlaska iz cijevi 1500-2000 K. Maksimalna brzina projektila u trenutku izlaska iz cijevi je 70-1500 m/s dok ubrzanje iznosi 15000 do 60000 g. [6]

Osnovni zadaci unutarnje balistike su proučavanje i analiza uvjeta o kojima ovisi proces opaljenja oružja, utvrđivanje općih i posebnih teorijskih zakonitosti koje karakteriziraju opaljenje oružja, razvoj specijalnih uređaja za proučavanje procesa koji se javljaju u trenutku opaljenja te razvoj novih modela oružja.

Pri opaljenju oružja javljaju se slijedeći procesi:

- pretvaranje toplinske energije barutnih plinova u kinetičku energiju kretanja plinova
- kretanje barutnih plinova i projektila



Slika 2.5 Shema cijevi klasičnog naoružanja [6]

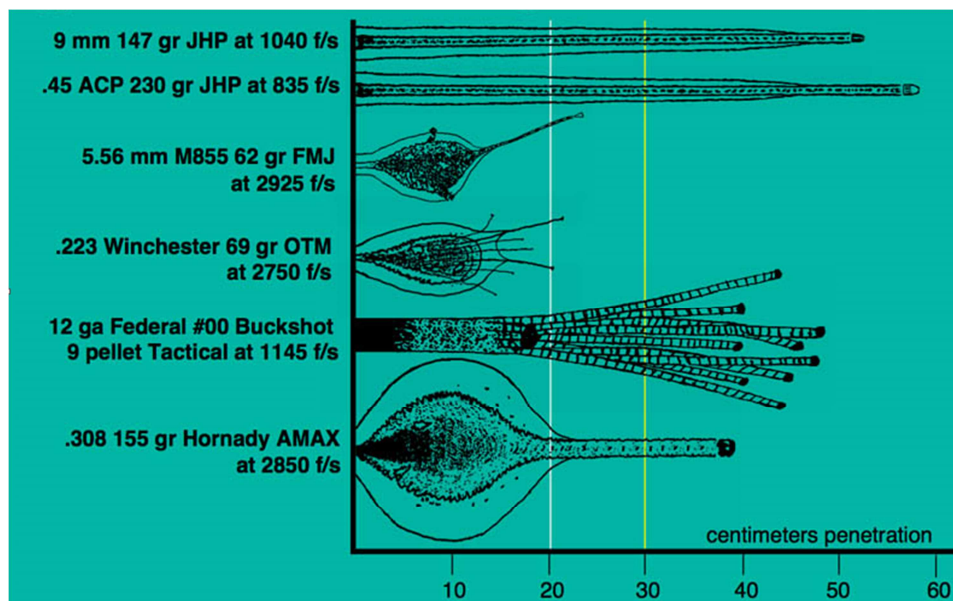
Cijev oružja je zatvorena s jedne strane nepokretnim zatvaračem (1), a s druge strane pokretnim projektilom (2). Pri opaljenju na projektil djeluje sila pritiska barutnih plinova $s \cdot P_p$, a na dno cijevi $s \cdot P_c$ (s je površina poprečnog presjeka cijevi zajedno sa žljebovima, P_p i

Pc-pritisak plinova na projektil, odnosno dno cijevi). Pod djelovanjem sile P_p 's projektil se kreće ubrzano i izlazi iz cijevi sa početnom brzinom V_u . Sila pritiska P_c 's djeluje na zatvarač i preko njega prenosi cijev (3), a zajedno s njom i dijelovima lafeta, kretanje u suprotnom pravcu od smjera kretanja projektila i dovodi do trzaja cijevi. U trenutku sagorjevanja punjenja u cijevi oružja tlak barutnih plinova i brzina projektila se mijenjaju u ovisnosti o prijašnjem putu projektila i vremenu po određenim zakonima.

Pod djelovanjem udarnog mehanizma pripaljuje se pripalni dio inicijalne kapsule metka. Djelovanje inicijalne kapsule je pojačano pripalom od crnog baruta. Pri sagorijevanju pripale u barutnoj komori dolazi do stvaranja zagrijanih barutnih plinova crnog baruta sa čvrstim užarenim česticama produkata sagorijevanja. Barutni plinovi pripale stvaraju pritisak u barutnoj komori oružja 20 do 50 bara i zagrijavaju barut barutnog punjenja do temperature zapaljenja. Barutni plinovi počinju djelovati na projektil uslijed čega se on počinje kretati, a barutni plinovi se šire i hlade. U početku dok brzina projektila nije dovoljno velika, volumen nastalih plinova brže se povećava nego volumen prostora u kojem se razvijaju plinovi, zbog čega dolazi do brzog porasta pritiska na projektil. Na putu izlaska projektila iz cijevi razvijanje novih barutnih plinova prestaje, ali oni i dalje posjeduju veliku energiju koja ubrzava projektil. U zadnjem trenutku, poslije izlaska projektila iz cijevi, barutni plinovi istječu velikom brzinom iz cijevi i šire se iz cijevi oružja i kreću u smjeru kretanja projektila.

2.6 BALISTIKA NA CILJU

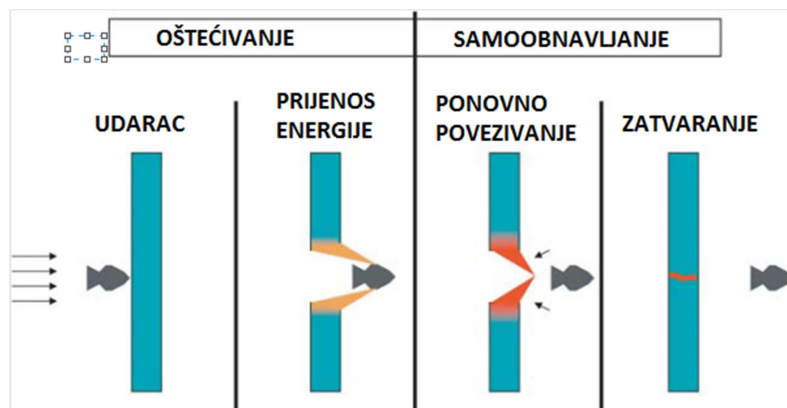
NATO savez je zbog logistike uveo normizaciju, tako postoje dva normirana kalibra za pješačko naoružanje: 5,56x45 mm i 7,62x51 mm. Termalna balistika pokazuje da 5,56 kalibar ostavlja velika oštećenja na mekom tkivu i povećava mogućnost da se protivnik izbací iz stroja. Zrno 5,56 se ubrzo nakon udarca u meko tkivo raspada na veći broj fragmenata, dok se 7,62 nakon određenog vremena počinje okretati u smjeru okomitom na svoju uzdužnu os. Na slici 2.6.1 dan je prikaz ponašanja različitih kalibara pri udarcu u meko tkivo (balistički gel).



Slika 2.6.1 Djelovanje različitih kalibara na „meko tkivo“ [7]

2.7 MEHANIZAM BALISTIČKOG OŠTEĆENJA TOPLINSKI SAMOOBNOVLJIVIH POLIMERA

Na slici 2.7.1 je prikazan proces samoobnavljanja kroz tri koraka. Zatvaranje počinje prilikom naleta zrna na materijal pri čemu energija mora biti prenesena na materijal. Za vrijeme prolaska zrna materijal se zagrijava na talište zbog trenja. Nakon prolaska zrna, hlađenjem mjesta probijanja dolazi do elastičnog povrata materijala. Dodirne rastaljene površine ponovno se povezuju te dolazi do difuzije i to u jako kratkom vremenu. Dva su uvjeta koja moraju biti zadovoljena kako bi došlo do ove pojave. Mjesto probijanja mora biti zagrijano iznad tališta, te da to područje posjeduje dovoljno elastičnosti kako bi zatvorilo rupu.



Slika 2.7.1 Mehanizam samoobnavljanja uslijed balističkog oštećenja [1]

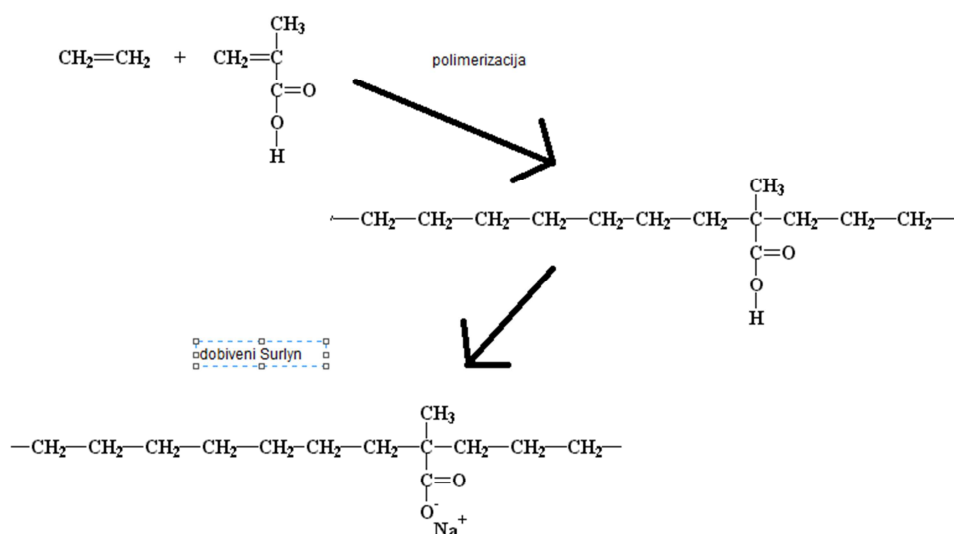
3. MATERIJALI I EKSPERIMENT

U ovom poglavlju bit će opisani EMAA ionomer s 30 % neutraliziranih MAA skupina (EMAA-0,3Na) proizvođača DuPont, trgovačkog naziva Surlyn 8940, i akrilonitril-butadienstiren (ABS). EMAA-0,3Na je propucavan s dva različita kalibra: 5,56x45 mm NATO i 9x19mm. Svrha propucavanja je bila procjena trajnosti ovog polimera, uočavanje ponašanja materijala nakon više pogodaka u istu točku i usporedba mehaničkih svojstava u odnosu na ABS. ABS je materijal koji se trenutno koristi za izradu meta za gađanje u Oružanim snagama RH. Također, za navedene materijale je provedeno statičko vlačno ispitivanje i mjerenje tvrdoće.

3.1 EMAA-0,3Na ionomer (Surlyn 8940)

Surlyn 8940 je kopolimer etilena i metakrilne kiseline (EMAA) gdje su MAA skupine djelomično neutralizirane natrijevim ionima. Uslijed djelovanja topline ovaj materijal zacjeljuje nakon propucavanja vatrenim oružjem. Postoje različite varijante Surlyna ovisno o tome koji kationi su se koristili prilikom procesa neutralizacije (npr. Surlyn 8940 i Surlyn 8920), odnosno koji udio MAA skupina je neutraliziran.

EMAA nastaje kopolimerizacijom etilena i metakrilne kiseline. Jednom kada se polimer sintetizira, otapa se u tetrahidrofuranu (THF). Uklanjanjem otapala ostaje neutralizirani ionomer.



Slika 3.1.1 Dobivanje EMAA [8]

Dobra otpornost na ulje i maziva te visoka prozirnost pogoduje primjeni ovog materijala za pakiranje hrane. Visoka prozirnost potječe od niskog stupnja kristalnosti i amorfne strukture. Također ima visoku žilavost. U tablicama su dane neke karakteristike ovog materijala.

Tablica 3.1.1 Mehanička svojstva EMAA-0,3Na [9]

Karakteristika	Vrijednost	Norma
Temperatura krhkosti	(-106°C)	ASTM D746
Otpornost na trošenje	370 NBS Index	ASTM D1630
Savojni modul elastičnosti (23 °C)	350 MPa	ASTM D790
Savojni modul elastičnosti (-20 °C)	717 MPa	ASTM D790
Konačno istezanje (23 °C)	470%	ASTM D638 / ISO 572-2
Prekidna čvrstoća (23 °C)	33 MPa	ASTM D638 / ISO 572-2
Granica tečenja (23 °C)	15 MPa	ASTM D638
Tvrdoća (Shore D)	65	ASTM D2240 / ISO 868

Tablica 3.1.2 Fizikalna i toplinska svojstva Surlyna 8940 [9]

Fizička svojstva	Nominalna vrijednost	Norma
Gustoća	0,95 g/cm ³	ASTM D792 / ISO 1183
Protok taljevine (190°C/2,16 kg)	2,8 g/10 min	ASTM D1238 / ISO 1133
Toplinska svojstva	Nominalna vrijednost	Norma
Talište	94 °C (201°F)	ASTM D3418 / ISO 3146
Ledište	59 °C (138°F)	ASTM D3418 / ISO 3146
Točka mekšanja	63 °C (145°F)	ASTM D1525 / ISO 306

EMAA-0,3Na se može injekcijski prešati, ali i ekstruzijski istiskivati u ploče i ostale oblike. Temperatura obrade mu je u intervalu od 185-285°C.

3.2 ABS

Akrilonitril-butadien-stiren (ABS) je amorfni polimerni materijal koji nastaje polimerizacijom emulzije ili mase akrilonitrila i stirena u prisustvu polibutadiena. Najvažnija svojstva ABS-a su otpornost na udar i tvrdoća. ABS se obično definira preko tri svojstva:

- viskoznost

- otpornost na toplinu
- otpornost na udar

Stiren monomer poboljšava ABS-u preradbena svojstva, akronitril krutost, otpornost na toplinu i kemikalije, dok butadien čini proizvod tvrdim i otpornijim na udarce čak i pri niskim temperaturama. Promijena u omjerima komponenata ABS-a i dodavanje pojedinih aditiva može dovesti do različitih tipova sa specifičnim svojstvima. ABS ima slabu otpornost na vremenske uvjete. Općenito se može koristiti u temperaturnom intervalu od -20°C do 85°C . Otporan je na vodene otopine kiselina, koncentriranu klorovodičnu i fosfornu kiselinu te alkohole, ali mu šteti koncentrirana sumporna kiselina. ABS je topljiv u esterima, ketonima i acetonu. Može se prerađivati postupcima ekstruzije i lijevanja.

Tipična primjena ABS-a:

- općenito: igračke, telefoni, zaštitne kacige
- automobilska industrija: unutarnji paneli na vratima, ploče s instrumentima
- uređaji za kućanstvo: kućišta za usisivače, kontrolne ploče bijele tehnike

3.3 IZRADA PLOČA EMAA-0,3Na

Granulat EMAA-0,3Na (Surlyn 8940) sušen je u peći. Potom je kalup ispunjen sa 74 g granulata.



Slika3.3.1 Izgled pakiranja granulata Surlyna 8940



Slika3.3.2 Izgled granulata Surlyna 8940

Kalup se sastoji od tri komponente, čeličnog okvira te dvije čelične ploče koje drže granulat unutar okvira. Dimenzije kalupa su 157x128x4 mm. Kako bi spriječili lijepljenje granulata za čelične ploče kalupa, između okvira i svake od ploča stavljena je silikonska podloga.



Slika 3.3.3 Postavljanje granulata u kalup

Zatim se na postavila silikonska podloga s gornje strane kalupa, te se kalup zatvorio gornjim pločom.



Slika 3.3.4 Zatvoreni kalup

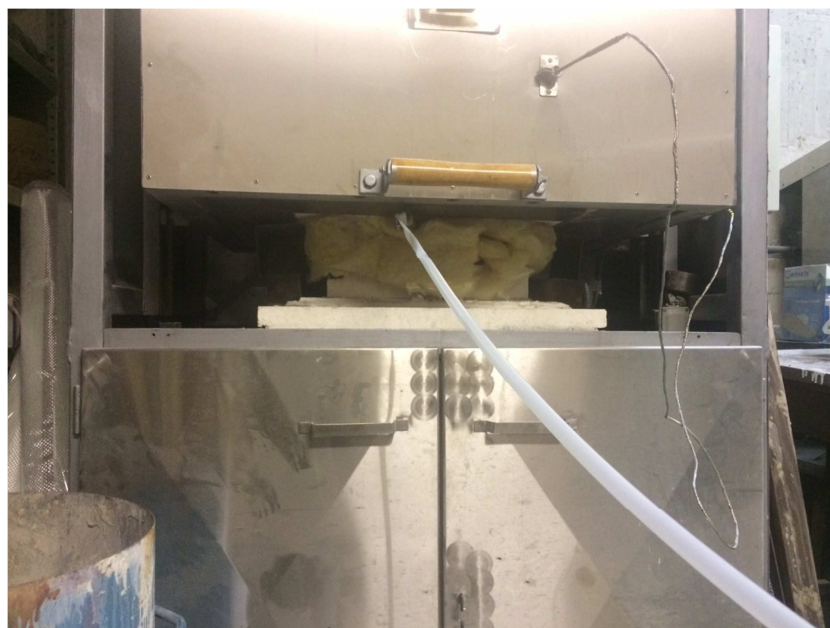
Kalup je potom omotan poroznom krpom i vakuumiran kako bi se isisao sav zrak iz kalupa. To je nužno kako u postupku zagrijavanja i sraščivanja granulata ne bi ostao zarobljeni zrak u vidu mjehurića koji narušava svojstva gotovog izratka. Uloga krpe je ta da onemogući naljepljivanje vrećice za vakuumiranje nejednoliko po kalupu. Temperatura u peći iznosila je 230 °C, a vrijeme držanja kalupa u peći 10 minuta. Poslije 10 minuta kalup je bio izvađen iz peći te je bio hlađen kompresorom, tj. zrakom. Ohlađen kalup zatim je otvoren, s njega je skinuta silikonska podloga (lako se odvaja) te je ploča odvojena od okvira.



Slika 3.3.5 Pripremanje kalupa za vakuumiranje



Slika 3.3.6 Uređaj za vakuumiranje



Slika 3.3.7 Postavljanje kalupa u peć



Slika 3.3.8 Izgled gotove ploče EMAA

3.4 STATIČKO RASTEZNO ISPITIVANJE

U strojarstvu temeljna svojstva materijala su mehanička poput: rastezna čvrstoća, granica razvlačenja, tvrdoća, žilavost i istezljivost. Mehanička svojstva materijala predstavljaju mjerljivu veličinu koja se može odrediti normiranim metodama ispitivanja. Statičkim rasteznim ispitivanjem se određuju osnovna mehanička svojstva materijala poput granice razvlačenja, rastezne čvrstoće, istezljivosti, modula elastičnosti i sl.

Statičko rastezno ispitivanje se provodi uređajima (tzv. kidalice) na kojima se ispitno tijelo, uzorak, kontinuirano rastezno opterećuje do loma. Pri ispitivanju se kontinuirano mjere sila i produljenje ispitnog tijela. Uređaji za ispitivanje mogu biti različitih veličina obzirom na silu kojom mogu djelovati na epruvetu.

Norma za polimerne materijale je HRN EN ISO 527. Ispitna tijela su pravokutnog presjeka.

Dijagram u kojem se prikazuje ovisnost naprezanja σ o istezanju ε je kvalitativno jednak dijagramu sila-produljenje ($F - \Delta L$) budući da se svi iznosi sile F dijele s početnom površinom (S_0), a sve vrijednosti produljenja s početnom kontrolnom duljinom L_0 . Iz tog razloga dijagram počinje iz ishodišta pravcem koji se naziva Hooke-ovim pravcem. Jednadžba Hookeovog pravca je:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (1)$$

Taj izraz naziva se Hooke-ovim zakonom i vrijedi samo za elastični odgovor. Nagib pravca, konstanta E , naziva se modul elastičnosti ili Youngov modul, te predstavlja svojstvo materijala ovisno direktno o jačini veze između atoma i/ili molekula u kristalnoj rešetci ili amorfnoj strukturi. Što je ta veza jača veći je i modul elastičnosti. Dakle, materijal veće krutosti ima veći modul elastičnosti, odnosno veći nagib pravca. U tom području naprezanja materijal je deformiran elastično što znači da u slučaju rasterećenja, nema trajne deformacije epruvete.

Naprezanje pri maksimalnoj sili naziva se rasteznom čvrstoćom i računa se prema:

$$R_m = \frac{F_m}{S_0}, \frac{N}{mm^2} \quad (2)$$

Površina presjeka epruvete od trenutka postizanja maksimalne sile počinje se naglo smanjivati pa stvarno naprezanje, unatoč smanjenju sile raste.

Statički rastezni pokus je izvršen na kidalici Messphysik Beta 50-5, s maksimalnom silom od 50 kN, u Laboratoriju za eksperimentalnu mehaniku Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Svi potrebi parametri poput npr. dimenzija i brzine ispitivanja unose se u softverski program kidalice. Deformacija se mjerila videoekstenziometrom. U početku je uzeta brzina ispitivanja 50 mm/min no to je dovodilo do preranog i krhkog pucanja epruveta te se takav dijagram ne bi mogao iskoristiti za analizu (karakteristične točke na dijagramu nisu bile lijepog izgleda), stoga je uzeta brzina ispitivanja od 5 mm/min. Izbor mjesta iz kojih će se izrezivati epruvete uvjetovan je položajem traga metka tako da je pozicioniran u sredini epruvete kao koncentrador naprezanja. Zbog ograničenja uslijed dimenzija ploča i položaja prostrijeljenih mjesta nije bilo moguće pridržavati se u potpunosti norme HRN EN ISO 527, već je ona uzeta kao smjernica pri odluci o dimenzijama i brzini ispitivanja.

Ispitivanja provedena u ovom radu nastavak su prethodnog istraživanja. Ploče od EMAA-0,3Na i prije prostrjeljivanja i ploče nakon prostrjeljivanja jednim hicem iz pištolja istog kalibra već su ispitane u prethodnom istraživanju [9] te nisu ponovo ispitivane. S ciljem usporedbe mehaničkih svojstava konvencionalne mete od ABS-a sa svojstvima mete od EMAA-0,3Na provedeno je ispitivanje na uzorku izrezanom iz ABS mete bez mjesta prolaska zrna označen je slovom A (A7-A12), uzorak konvencionalne mete s oštećenjem od prolaska zrna kalibra 9 mm označen je slovom R (R1-R2), a uzorak izrezan iz ploče od EMAA-0,3Na prostrijeljen kalibrom 5,56 mm slovom S (S1-S5).

U tablicama 3.4.1 do 3.4.3 dan je pregled dimenzija epruveta.

Tablica 3.4.1 Dimenzije epruveta uzorka A (ABS, konvencionalna meta)

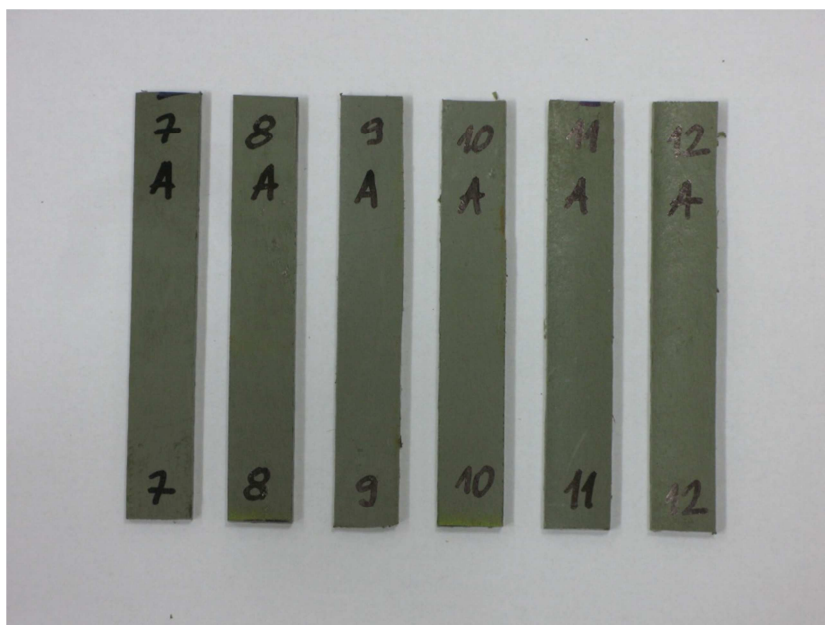
	Širina b (mm)			Debljina h (mm)				
	1.	2.	3.	1.	2.	3.		
A7	15,37	15,28	15,33	4,40	4,38	4,39	15,32	4,39
A8	15,43	15,21	15,16	4,60	4,54	4,54	15,26	4,56
A9	15,33	15,29	15,45	4,46	4,48	4,48	15,36	4,46
A10	15,47	15,45	15,37	4,65	4,64	4,64	15,43	4,64
A11	15,65	15,69	15,74	4,57	4,75	4,75	15,69	4,65
A12	15,32	15,51	15,28	4,58	4,70	4,70	15,37	4,64

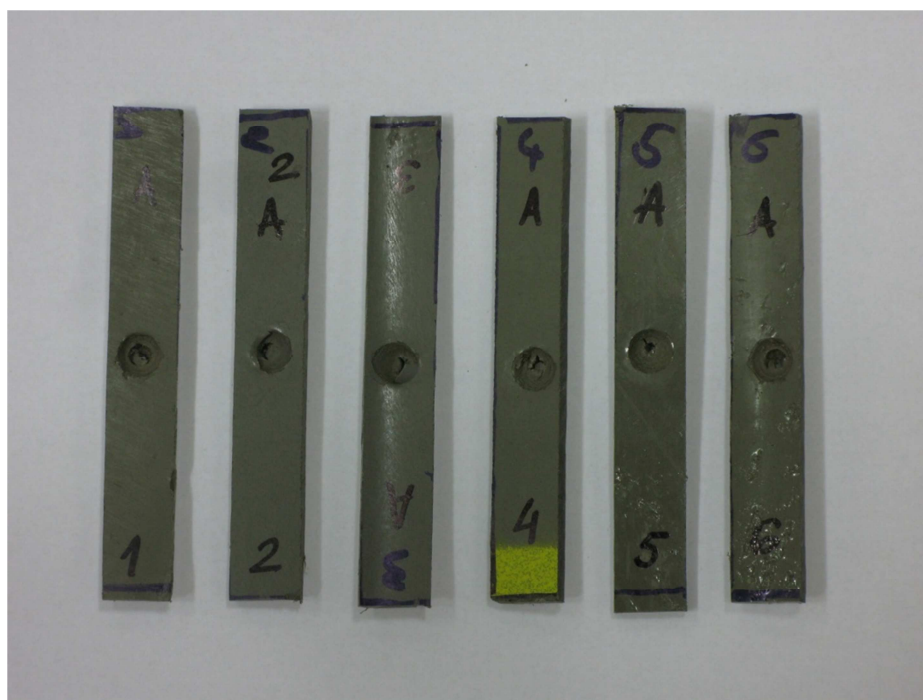
Tablica 3.4.2 Dimenzije epruveta uzorka R (ABS, prostrijeljena konvencionalna meta)

	Srednja širina (mm)	Srednja debljina (mm)
R1	14,95	4,48
R2	14,95	4,32
R3	15,04	4,59
R4	14,90	4,35
R5	14,99	4,40
R6	15,01	4,58

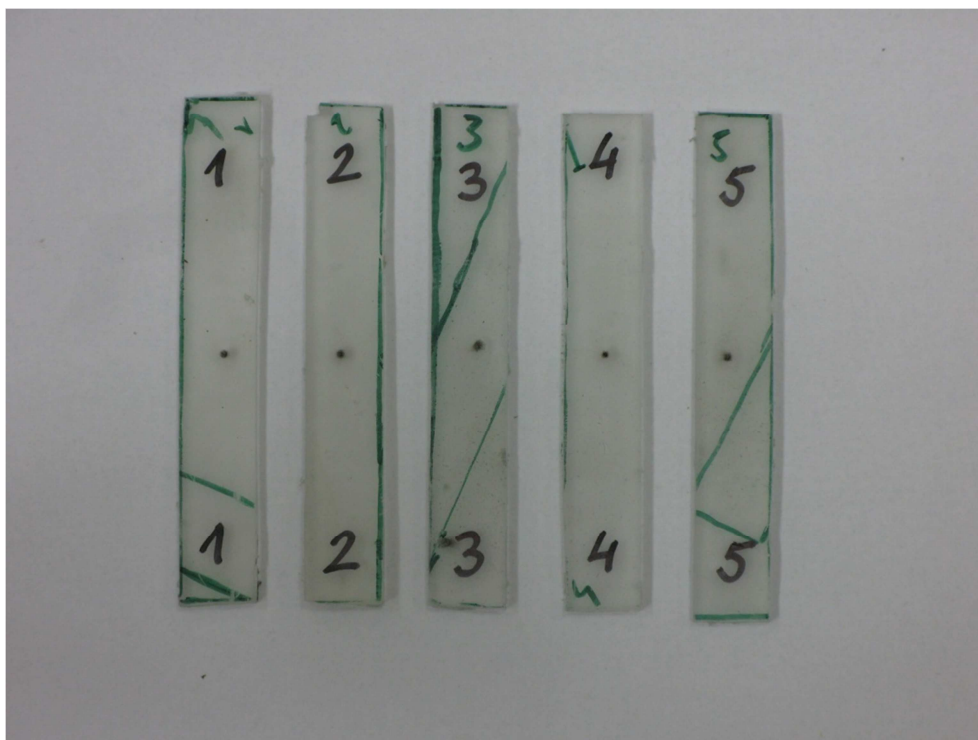
Tablica 3.4.3 Dimenzije epruveta uzorka S (EMAA-0,3Na, prostrijeljen iz puške)

	Srednja širina (mm)	Srednja debljina (mm)
S1	15,65	3,45
S2	15,61	4,2
S3	15,49	4,04
S4	15,51	3,91
S5	15,58	4,09

**Slika 3.4.1 Uzorak A (nepropucana ABS meta)**



Slika 3.4.2 Uzorak R (propucana ABS meta)



Slika 3.4.4 Uzorak S (puškom prostrijeljen EMAA-0,3Na)

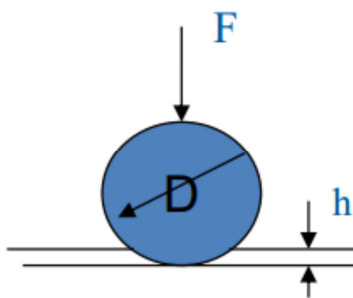
3.5 TVRDOĆA

Tvrdoća predstavlja otpornost materijala prema prodiranju nekog drugog, znatno tvrdog tijela. Uz statičko rastezno ispitivanje mjerenje tvrdoće jedan je od najčešće korištenih postupaka u području ispitivanja mehaničkih svojstava materijala. Za postupak mjerenja tvrdoće uzeta je metoda utiskivanjem kuglice. Postupak se bazira na utiskivanju kuglice u materijal pri čemu se u određenim vremenskim intervalima mjeri dubina prodiranja kuglice.

Mjerenje tvrdoće je provedeno na tvrdomjeru s kuglicom promjera 5 mm. Očitavane su dubine prodiranja kuglice u materijal nakon 10, 30 i 60 sekundi. Sila opterećenja je iznosila $F=135,5$ kp, a tvrdoća se izračunava prema formuli:

$$H = \frac{1}{D\pi h} F, [\text{N/mm}^2] \quad (3)$$

gdje je D promjer kuglice, F sila opterećenja, h dubina prodiranja kuglice u materijal.

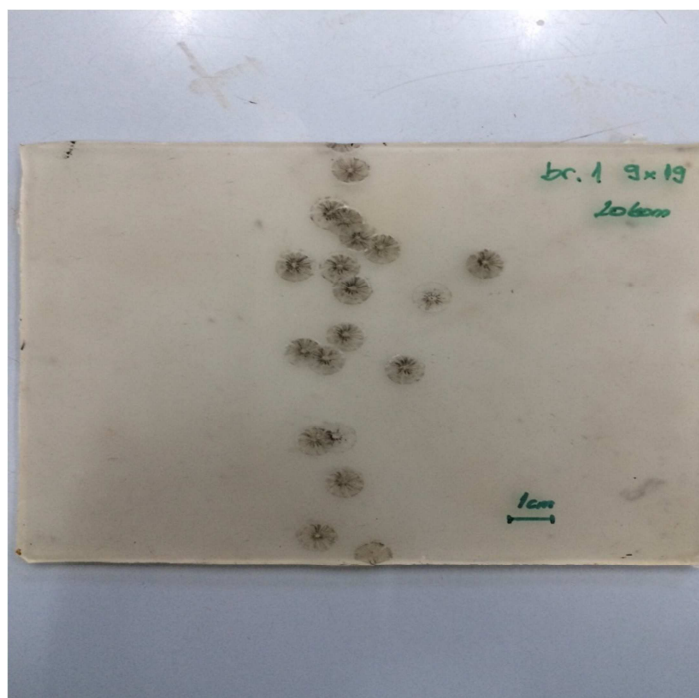


Slika 3.5.1 Mjerenje tvrdoće [9]

3.6 BALISTIČKI TESTOVI

Nakon izrade polimernih ploča provedeno je balističko testiranje kalibrom 9 mm iz pištolja HS9 i kalibrom 5,56x45 mm NATO iz jurišne puške VHS-D1. Ploče su postavljene na drvene okvire i postavljene na udaljenost od dva metra kod gađanja pištoljskim streljivom i na 5 metara kod gađanja puščanim streljivom. Brzina zrna 9 mm kalibra iznosi približno 300 m/s, dok kod 5,56x45 kalibra iznosi oko 900 m/s. Temperatura okoline je iznosila 10 °C.

Ploče su propucane višekratno s ciljem procjene trajnosti. Većim brojem hitaca u istu ploču dobivena je veća gustoća oštećenja i preklapanje pojedinih oštećenja. Svakim kalibrom prostrijeljene su po 3 ploče, i to s 20, 40 i 80 hitaca. Ploče su vidljive na slikama 3.6.1 do 3.6.6. Za jednostavniju usporedbu, na svakoj ploči ucrtana je oznaka duljine 1 cm.



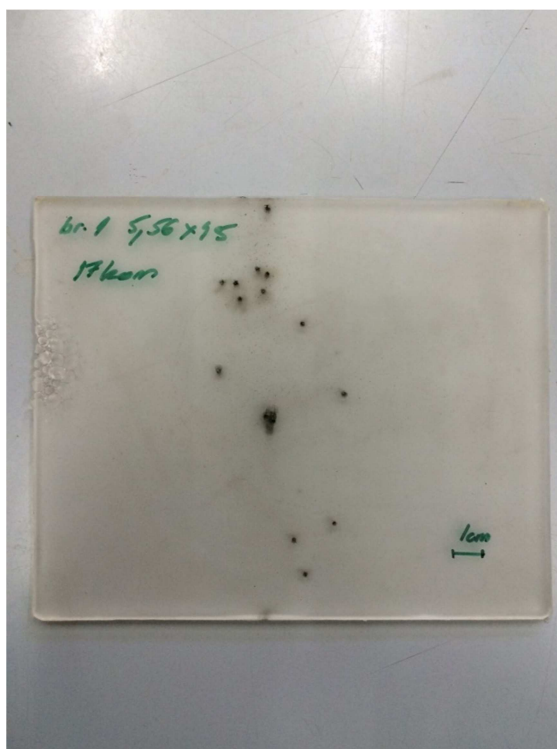
Slika 3.6.1 Ploča 1 prostrijeljena je s 20 hitaca pištoljem, zrnom 9x19 mm.



Slika 3.6.2 Ploča 2 prostrijeljena je s 40 hitaca pištoljem, zrnem 9x19 mm.



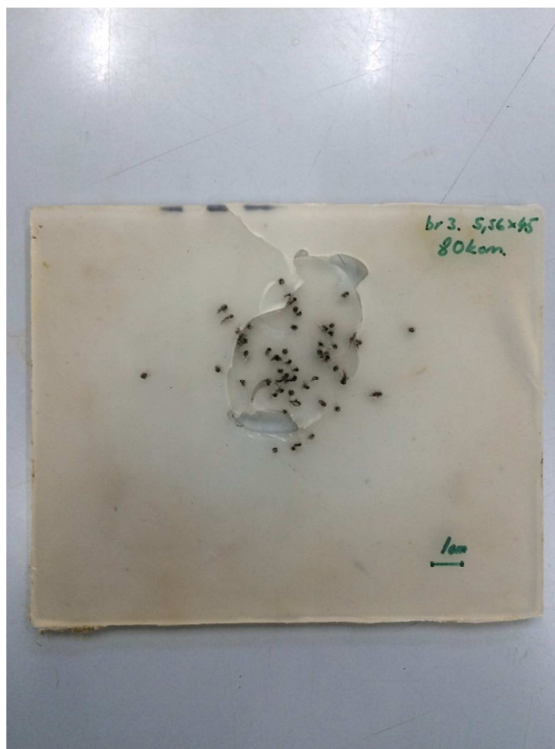
Slika 3.6.3 Ploča 3 prostrijeljena je s 80 hitaca pištoljem, zrnem 9x19 mm.



Slika 3.6.4 Ploča 4 prostrijeljena je s 20 hitaca iz puške, zrnem 5,56x45 mm.



Slika 3.6.5 Ploča 5 prostrijeljena je s 40 hitaca iz puške, zrnem 5,56x45 mm.

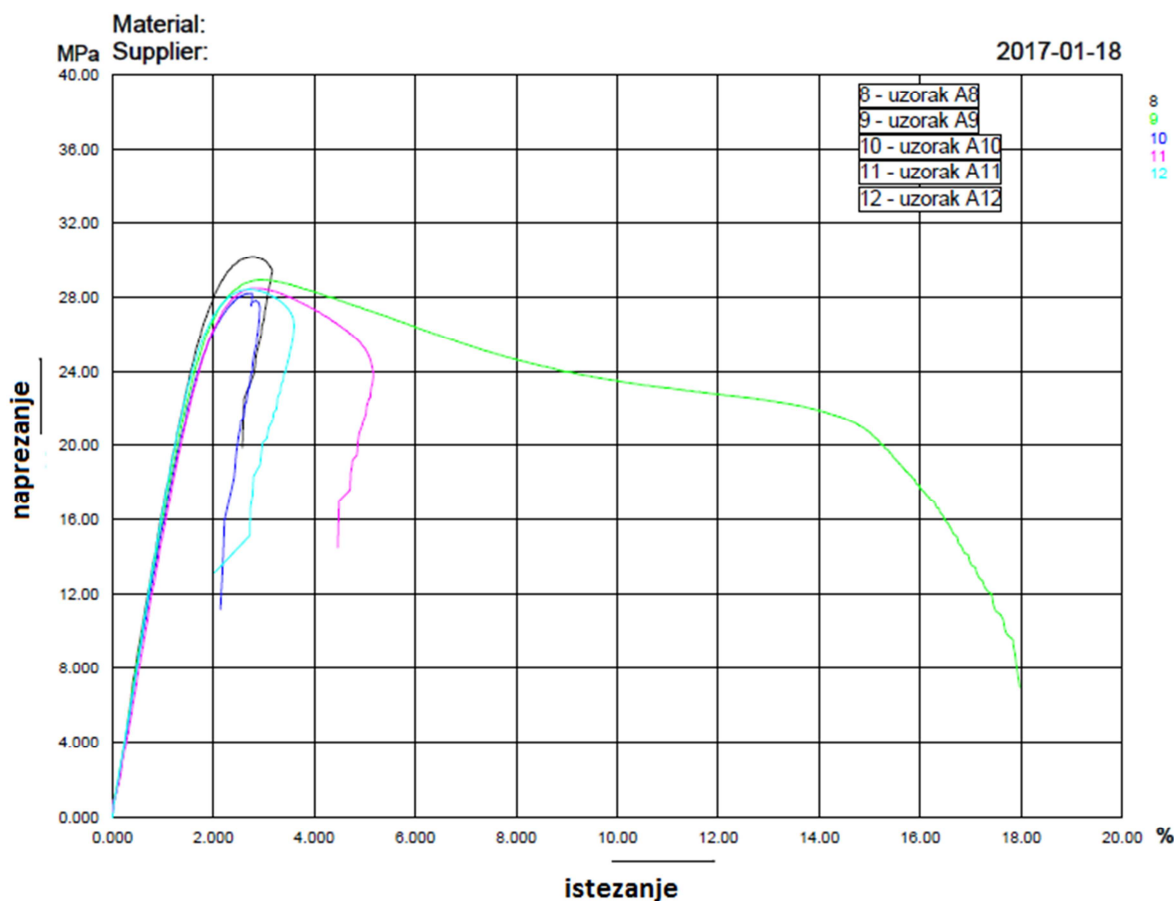


Slika 3.6.6 Ploča 6 prostrijeljena je s 80 hitaca iz puške, zrnem 5,56x45 mm.

Iz priloženih slika je vidljivo je kako su ploče nakon brojnih hitaca različitih kalibara zacijelile. Trag prolaska zrna od 9x19 mm ispaljenog iz pištolja razlikuje se od traga pušcanog zrna kalibra 5,56x45 mm. Zrna se ne razlikuju samo po promjeru, već i po obliku i po kinetičkoj energiji i temperaturi kojom ulaze u ploču. Prolaskom zrna od 9 mm nastaje veći ožiljak, ali ista površina može biti višekratno prostrijeljena zadržavajući sposobnost samoobnovljivosti. Ipak, kod dijela pogodaka većim zrnem vidljiv je prolazak tankog snopa svjetlosti kroz ploču, što znači da je došlo do trajnog oštećenja. Puščano zrno ostavlja sitniji ožiljak, ali izraženiji trag čađi u ploči. Materijal također podnosi višekratno prostrjeljivanje kroz istu površinu. Obje vrste streljiva ostavljaju veće oštećenje nakon 80 hitaca. Međutim, valja napomenuti da je ispitivanje rađeno u kratkom vremenskom periodu i materijal nije imao vremena za relaksaciju nastalih naprezanja. Na ploči br.2 također nije nastalo oštećenje čak ni nakon desetak pogodaka u istu točku. Na uzorku br.3 je vidljiv nastanak oštećenja i komadić materijala koji nedostaje, koji je vjerojatno posljedica prekoračenja kratkog vremena za relaksaciju naprezanja u materijalu i lokalne temperature uzrokovane prolaskom zrna čime se smanjio elastični povrat. Uzrok tome jest što je propucavanje izvršeno bez prekida u paljbi čime se onemogućilo hlađenje uzorka.

4. REZULTATI

U ovom poglavlju su dani rezultati dobiveni statičkim rasteznim ispitivanjem i mjerenjem tvrdoće. Za očekivati je da će svaki hitac ispaljen u ispitnu ploču djelovati kao novi koncentrador naprezanja što uzrokuje pad mehaničkih svojstava.

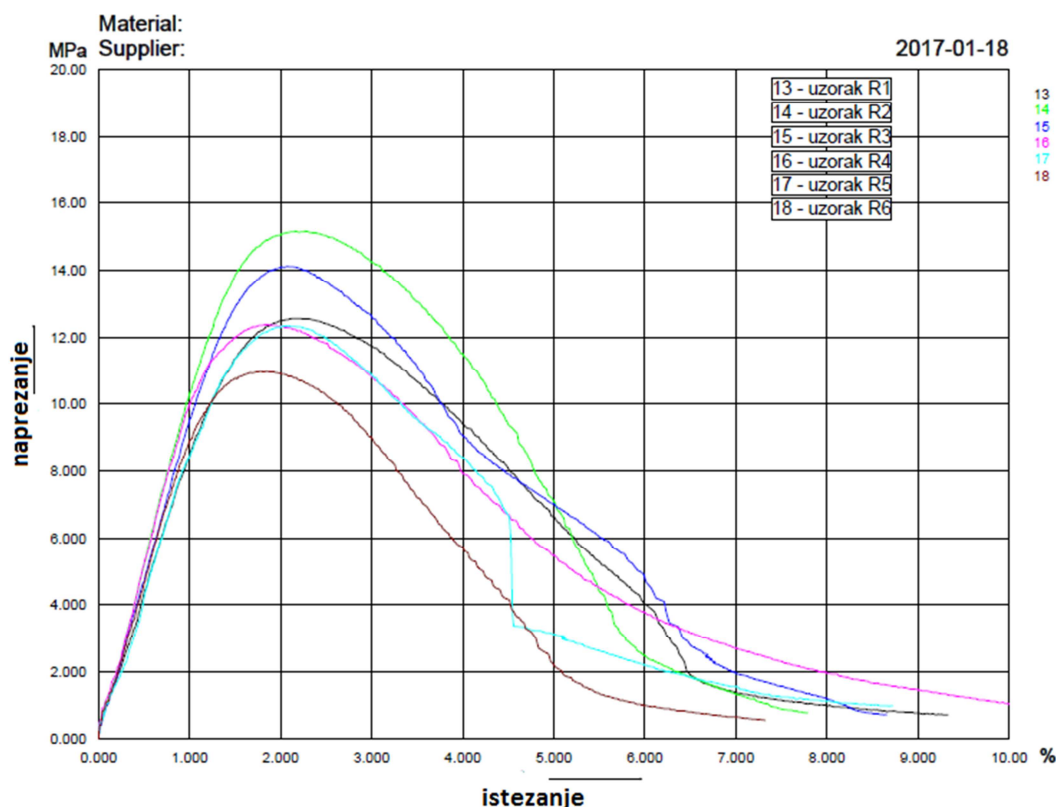


Slika 4.1 Dijagram naprežanje-istežanje za epruvete uzorka A (nepropucana ABS meta)

Na slici 4.1 prikazan je σ - ε dijagram za ABS iz kojeg su izrađene klasične mete. Iz dijagrama je vidljivo da se krivulje za isti materijal dosta razlikuju. Najveće je rasipanje istezljivosti, odnosno žilavosti materijala, dok su razlike u modulu i rasteznoj čvrstoći puno manje. Vrijednosti za pojedinačne module $E(\text{prije})$ i čvrstoću $Rm(\text{prije})$ dane su u tablici 4.1. Malo rasipanje je vidljivo iz niske vrijednosti standardne devijacije. Rasipanje u žilavosti ukazuje na nehomogenost materijala.

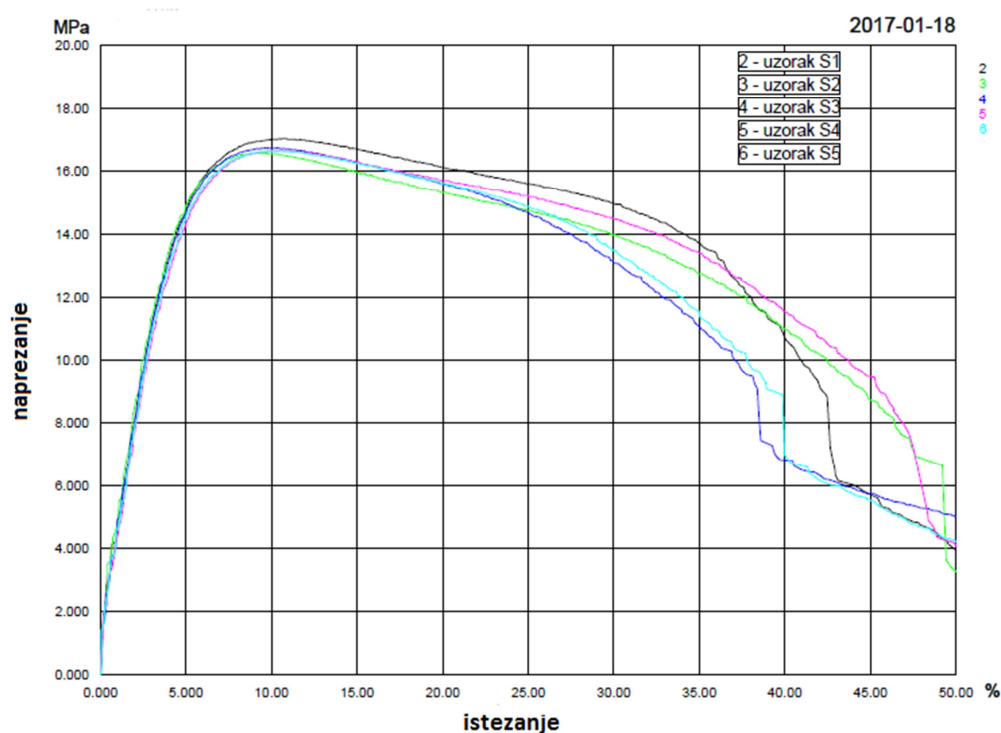
Na slici 4.2 prikazani su rezultati istog materijala, ali nakon prostrjeljivanja. Iz dijagrama je vidljiv pad čvrstoće i modula, a isto potvrđuju i vrijednosti za pojedinačne module $E(\text{poslije})$ i čvrstoću $Rm(\text{poslije})$ dane u tablici 4.1. Modul je pao s 1,661 GPa na 0,982 GPa, što je redukcija za preko 40 %, dok je čvrstoća pala za 54 %. Iz slike 3.4.2 vidljivo je da je

prolaskom metka značajno smanjena površina poprečnog presjeka, a to nije bilo uzeto u obzir u izračunu. Procijenjeno je da je gubitak površine dosta manji od 50 %, približno 25 %. Veći pad u svojstvima najvjerojatnije je posljedica makroskopski nevidljivih propagiranja pukotina nastalih prolaskom metka.



Slika 4.2 Dijagram naprežanje-istežanje za epruvete uzorka R (ABS prostrjeljen s 9 mm)

Na slici 4.3 prikazano je ispitivanje Surlyna nakon prostrjeljivanja puškom kalibra 5,56 mm. Dobivene krivulje su slične, što ukazuje na ujednačenost materijala. Usporedbom s rezultatima mjerenja u završnom radu Antonije Zimak [9] danim u istoj tablici, vidljivo je da su mehanička svojstva slabija nakon prostrjeljivanja, ali da je metak većeg kalibra uzrokovao veće smanjenje vrijednosti. Za razliku od ABS-a, svojstva Surlyna 8940 nakon prostrjeljivanja su pala za maksimalno 6 % u odnosu na materijal prije prostrjeljivanja, a rasipanje vrijednosti je malo.



Slika 4.3 Dijagram naprezanje istezanje za epruvete uzorka S (Surlyn 8940 , prostrjeljen s 5,56)

Tablica 4.1 Vrijednosti modula elastičnosti i rastezne čvrstoće prije i nakon propucavanja ABS-a kalibrom 9 mm

Epruveta	E (prije), GPa	E (poslije), GPa	Rm (prije), MPa	Rm (poslije), MPa
1.	1,741	0,875	30,19	12,55
2.	1,652	1,092	28,92	15,16
3.	1,631	0,956	28,19	14,11
4.	1,574	1,061	28,47	12,36
5.	1,707	0,927	28,41	12,33
Srednja vrijednost	1,661	0,982	28,84	13,30
Standardna devijacija	0,068	0,092	0,80	1,28

Tablica 4.2 Vrijednosti modula elastičnosti i rastezne čvrstoće prije i nakon propucavanja Surlyn-a (EMAA0,3Na) kalibrom 5,56 i 9 mm

Epruveta	E (prije)*, GPa	E (poslije 5,56mm), GPa	E (poslije 9 mm)*, GPa	Rm (prije)*, MPa	Rm (poslije 5,56 mm), MPa	Rm (poslije 9 mm), MPa
1.	0,338	0,327	0,327	17,4	17,02	16,8
2.	0,346	0,364	0,365	17,9	16,58	18,5
3.	0,359	0,337	0,289	17,5	16,74	14,6
Srednja vrijednost	0,348	0,343	0,327	17,6	16,78	16,63
Standardna devijacija	0,01	0,02	0,04	0,26	0,22	1,96

Napomena: vrijednosti s oznakom * preuzete su iz završnog rada Antonije Zimak radi usporedbe vrijednosti modula elastičnosti i vlačne čvrstoće prije i nakon propucavanja kalibrima 5,56 i 9 mm

Tablica 4.3 Vrijednosti tvrdoće ABS-a

očitanje	10 s		30 s		60 s	
	h (mm)	H (N/mm2)	h (mm)	H (N/mm2)	h (mm)	H (N/mm2)
1	0,29	29,6	0,305	28,2	0,32	26,9
2	0,305	26,9	0,32	26,9	0,332	25,9
3	0,29	28,2	0,305	28,2	0,317	27,1
4	0,30	27,3	0,315	27,3	0,327	26,3
5	0,305	26,4	0,325	26,4	0,335	25,7
6	0,28	29,1	0,295	29,1	0,31	27,7
7	0,28	29,1	0,295	29,1	0,305	28,2
8	0,325	24,9	0,345	24,9	0,357	24,1
9	0,26	30,7	0,28	30,7	0,29	29,6
10	0,277	29,1	0,295	29,1	0,307	28,0

Tablica 4.4 Tvrdća Surlyn-a 8940 [9]

Epruveta	Očitanje	10'		30'		60'	
		h [mm]	H [N/mm ²]	h [mm]	H [N/mm ²]	h [mm]	H [N/mm ²]
2	1	0,250	16,9	0,270	15,6	0,280	15,1
	2	0,280	15,1	0,300	14,0	0,310	13,5
	3	0,270	15,6	0,258	16,4	0,300	14,0
	4	0,275	15,3	0,295	14,3	0,305	13,8
	5	0,275	15,3	0,295	14,3	0,305	13,8
5	6	0,310	13,5	0,325	12,9	0,345	12,1
	7	0,255	16,6	0,275	15,3	0,290	14,5
	8	0,220	19,4	0,235	18,1	0,250	16,9
	9	0,270	15,6	0,285	14,8	0,300	14,0
	10	0,290	14,5	0,310	13,5	0,320	13,1

Tvrdoća dobivena metodom utiskivanja kuglicom za ABS i Surlyn dana je u tablicama 4.3 i 4.4. ABS ima gotovo su dvostruko veću tvrdoću od Surlyna, što ga čini otpornijim na oštećenja bez udara i razvijanja topline.

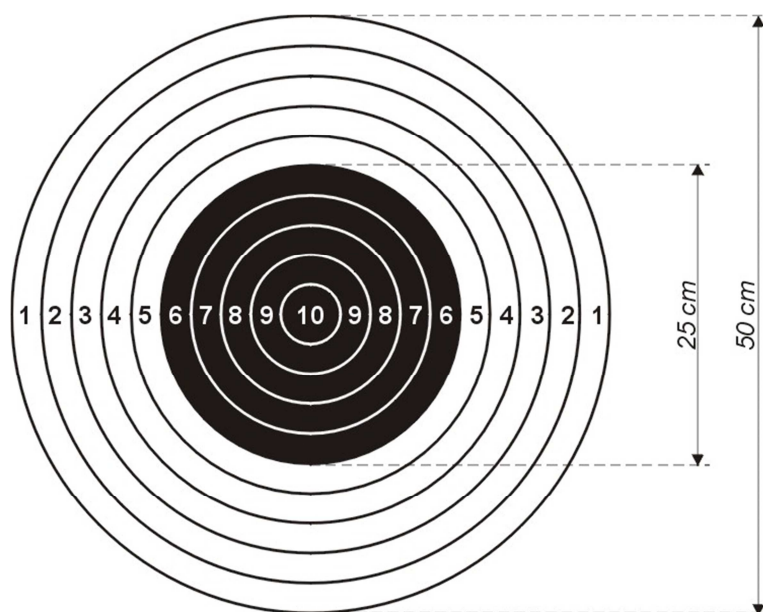
5. EKONOMSKA ANALIZA

U ovom poglavlju bit će dana okvirna ekonomska isplativost, tj. usporedba cijena konvencionalnih meta koje trenutno koriste Oružane snage RH i procijenjene cijene meta koje bi bile izrađene od Surlyn-a 8940 (DuPont). Za prikaz će biti uzeta cijena jedne ploče čija površina približno odgovara površini. Zbog kompleksnosti problema i kratkog vremenskog okvira ovog istraživanja, u obzir se neće uzimati troškovi obrade i izrade već samo cijena utroška potrebnog granulata (aproksimirano) za približno iste dimenzije mete. Procjena će se obaviti na način da se uzme oblik pojase mete br.7 približnih dimenzija, radi jednostavnosti računa. Zatim će se na temelju dimenzija izračunati volumen te uz pomoć gustoća ABS-a i Surlyn-a odrediti masa meta. Uz poznatu masu meta te temeljem poznavanja cijene po masi oba tipa granulata biti će dana usporedba cijena.

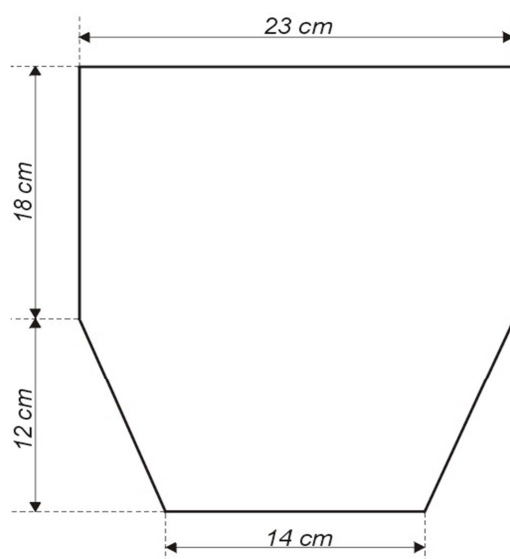
Pojasna meta br.7 se koristi za obuku kadeta i ostalih postrojbi OSRH u nastavi gađanja. Predstavlja siluetu čovjeka postavljenu ispred strijelca na 20 m, strijelac vrši gađanje iz kratkog naoružanja (pištolja) iz stojećeg stava. Ovaj tip mete za gađanje se često naziva i padajuća meta iz razloga što meta svaki puta padne prilikom uspješnog pogotka. Senzori detektiraju svaki uspješni pogodak u metu te preko mehanizma dolazi do spuštanja mete. Mehanizam radi po vremenskom programu na način da je meta uspravna pet puta po 10 sekundi, a pauza između podizanja je 5 sekundi. Gađanje je zadovoljeno ukoliko se ostvari 3 od 5 mogućih padanja mete.

Kako se ova meta (a i mete br.7 (PA), br.8 (FT), br.8 (BT), br.9, br.9a, br.10 (S)) izrađuje od ABS-a, nakon određenog broja hitaca u metu dolazi do prevelikog oštećenja mete tako da postoji mogućnost da je strijelac pogodio metu ali senzori to nisu registrirali. Naime, na mjestima velikog broja pogodaka ostaje rupa velikog promjera te postoji mogućnost da iduće zrno prođe upravo kroz to oštećenje te tako ne dolazi do registracije pogotka, iako je strijelac zapravo pogodio u zahtijevane gabarite. To dovodi do učestale zamijene meta novima što nosi određeni financijski trošak. Upravo je primjena Surlyn-a 8940 za izradu meta za gađanje moguće rješenje uštede u tom pogledu.

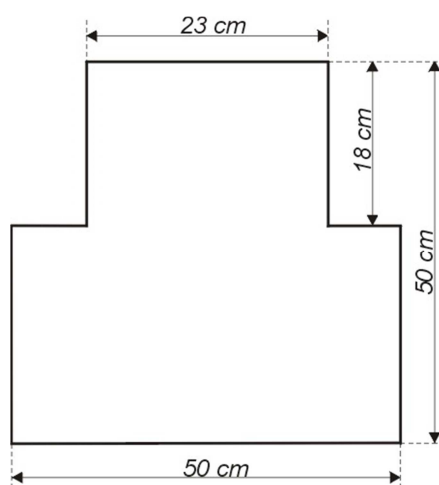
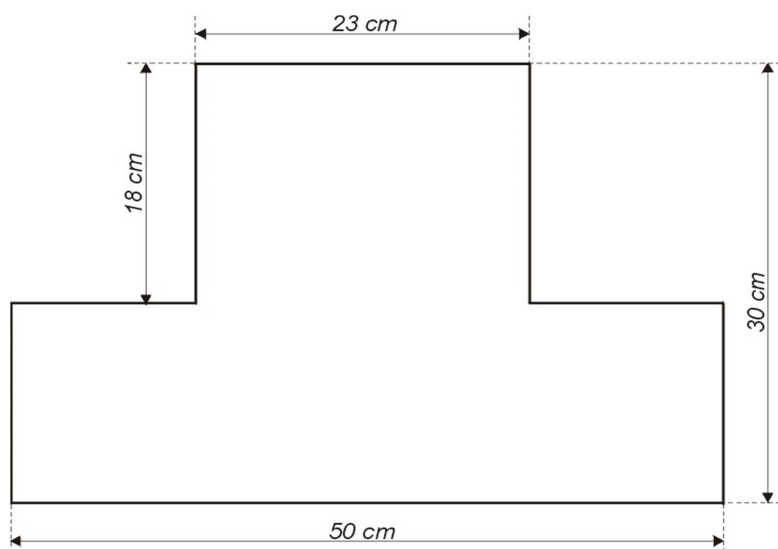
Na slikama su dani prikazi različitih meta koje se primjenjuju u OSRH za različite vrste gađanja i za različite udaljenosti (gađanje pojedinca, gađanje binoma, instinktivno gađanje pojedinca, gađanje desetine itd.)

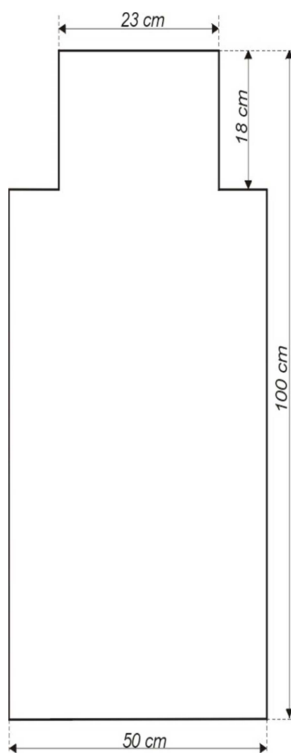


Slika 5.1 Meta br.1 kružna [10]



Slika 5.2 Meta br. 3 glava [10]

**Slika 5.3 Meta br. 5 grudna [10]****Slika 5.4 Meta br.4 grudna zaklonjena [10]**

**Slika 5.5 Meta br.7 pojasna [10]**

Prema deklaraciji proizvođača, gustoća Surlyna 8940 je $\rho_s = 0,95 \text{ g/cm}^3$. Gustoća ABS-a određena je na Mohr-Westphalovoj vagi na temelju mase ABS-a na zraku i u destiliranoj vodi i iznosi $\rho_{ABS} = 1,15 \text{ g/cm}^3$.

Aproksimirane dimenzije mete su 118x50 cm, što malo odstupa od stvarnih dimenzija pojasne mete br.7. Debljina ploče (mete) iznosi 0,4 cm, to je ujedno i približna debljina stvarnoj koja je izmjerena na epruvetama za statičko rastezno ispitivanje. Jednostavnim računom dolazimo do volumena mete: $V = 2360 \text{ cm}^3$. Masa mete se izračunava kao umnožak volumena i gustoće. Pa je tako masa mete izrađene od ABS-a približno 2,7 kg, a one izrađene od Surlyn-a 2,2 kg.

Prema ponudi iz 2015., cijena Surlyna je 4,35 eura, dok je cijena ABS-a 2,4 eura, obje vrijede za manje količine materijala. Tako bi cijena mete izrađena iz Surlyn-a iznosila oko 10 eura, a one iz ABS-a oko 6,5 eura.

Potrebno je naglasiti kako je izračunata cijena po komadu samo aproksimacija realne cijene jer su zanemareni troškovi procesa izrade, količina otpadnog materijala (u uljevnom sustavu), uzeta je srednja gustoća za oba materijala te su dimenzije približne. Troškovi transporta također se razlikuju s obzirom na razliku u gustoći, odnosno masi od 20%.

Iako je cijena mete po komadu veća za one izrađene od Surlyn-a, što je za očekivati zbog veće cijene samog granulata, to se kompenzira puno većom izdržljivošću Surlyn meta. Naime, gledano na površini 1 cm^2 , ABS meta može izdržati maksimalno 4 pogotka 9 milimetarskim zrnom a da ne ostavi oštećenje tih dimenzija koje bi dovelo do toga da iduće zrno samo prođe kroz njega i tako dovede do pogrešne registracije pogotka. Surlyn za istu površinu može izdržati 20 pogodaka bez pojave oštećenja, što znači da za istu površinu Surlyn meta ima 5 puta veći životni vijek uporabe.

Naravno ovo je samo gruba procjena isplativosti korištenja Surlyn-a kao novog materijala za mete za gađanje, te bi trebalo uzeti u obzir puno varijabli koje su zanemarene, no unatoč tome pokazuje dovoljan potencijal za primjenu. Za detaljniju procjenu bilo bi potrebno uzeti u obzir sve aproksimirane podatke poput: gustoće materijala, dimenzije, stvarnu masu granulata za dobivanje izratka, cijenu troškova proizvodnog procesa itd.

Također za što vjernije dobivanje rezultata za usporedbu oba materijala bi se trebala testirati u istim uvjetima temperature i vlage zraka.

6. ZAKLJUČAK

Iako je poznata sposobnost samoobnavljanja nekih polimera (ionomera skupine EMAA) induciranjem topline, točna problematika i način kako oni zapravo zacjeljuju niti danas nije poznata. Ionomeri skupine EMAA s neutraliziranim ionskim skupinama i oni bez, pokazuju sposobnost samoobnavljanja. Postojanje ionskih skupina ne pokazuje bolja svojstva samoobnavljanja, štoviše čak ga mogu i kočiti zbog smanjenja pokretljivosti polimernih lanaca. Glavni mehanizam toplinskog samoobnavljanja se temelji na dovođenju topline u odgovarajućoj količini kako bi se omogućio elastičan povrat materijala, ali ne u prevelikoj mjeri, koja bi povećala viskoznost materijala i tako dovela do potpunog odsustva sposobnosti samoobnavljanja. Također bitan je i utjecaj vanjske temperature okoline na mehanizam samoobnavljanja. Niske temperature mogu dovesti do krhkog loma materijala uslijed propucavanja, dok pak previsoke dovode do svođenja ponašanja toplinski samoobnovljivog Surlyna na ponašanje običnog polimera pri sobnoj temperaturi. Ukoliko bi se ovaj materijal iskoristio kao materijal za izradu meta za gađanje, umjesto trenutnog ABS-a, ovo bi ujedno predstavljalo i određeni problem pošto bi ljetne temperature mogle lako doseći previsoke vrijednosti. Potrebno je provesti detaljnije ispitivanje u realnim uvjetima kako bi se provjerila ova tvrdnja.

Nadalje Surlyn 8940 pokazuje slabija mehanička svojstva (kao što su rastezna čvrstoća i tvrdoća) u odnosu na ABS, ali dovoljna za primjenu kao mete za gađanje. Ipak, žilavost Surlyn-a je puno veća što pogoduje ovoj primjeni pošto mete od ABS-a za vrijeme nižih temperatura pokazuju krhki lom što dovodi do prevelikog oštećenja i česte izmjene za nova gađanja. Tu se ujedno i nazire glavna prednost Surlyna. Naime, Surlyn je sposoban izdržati i preko 15 pogodaka u istu točku bez pojave oštećenja, dok se kod ABS-a oštećenje istih razmjera pokazuje već pri četvrtom pogotku. Iako je cijena granulata Surlyn-a po gramu veća u odnosu na cijenu ABS-a, višestruko veća iskoristivost Surlyn-a to stavlja u manji plan.

Za detaljniju analizu mehaničkih svojstava i mogućnost primjene Surlyna kao materijala za nove mete, ali isto tako i točniju ekonomsku analizu, potrebno je u obzir uzeti puno veći broj parametara i ispitivanja provesti u realnim uvjetima. Tako bi se oba materijala proizvedena identičnim proizvodnim procesom trebala ispitati u uvjetima iste vlage zraka, temperature okoline, pri propucavanju istim kalibrom.

Zahvaljujem tvrtki DuPont na doniranom materijalu Surlyn 8940 za potrebe izrade završnog rada.

LITERATURA

- /1/ Swapan Kumar Gosh: Self-healing materials, WILEY-VCH, Weinheim, 2009.
- /2/ R.A.L. Jones: Soft Condensed Matter, Oxford Univ. Press., 2002.
- /3/ https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/polymerbasics/co_polymers.php
- /4/ Dong Yang Wu, Sam Meure, David Solomon: Self-healing polymeric materials; A review of recent developments, Prog. Polym. Sci., 2008.
- /5/ Ying-Ling Liu: Thermally Reversible Cross-Linked Polyamides with High Toughness and Self-Repairing Ability from Maleimide- and Furan- Functionalized Aromatic Polyamides, članak, 23. siječnja 2007.
- /6/ pukovnik Janko Viličić, major Milan Gajić: Balistika, Vojnoizdavački zavod, Beograd, 1979.
- /7/ www.forensicmed.co.uk/wounds/firearms/ballistics/, website, established 1999.
- /8/ Phillip John Reynolds: A Surlyn Ionomer as a Self-Healing and Self-Sensing Composite, Univ. of Birmingham, 2011.
- /9/ Antonija Zimak: Završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- /10/ Oružane snage RH: Upute i program gađanja pješačkim naoružanjem, Zagreb, 2009.

PRILOZI

CD-R disc s pdf-om